Über die Umsetzung von Boralkylen mit Isonitrilen; ein Beitrag zum Borylidproblem

---

von

Helmut Witte

aus Nürnberg

1964

Über die Umsetzung von Boralkylen mit Isonitrilen; ein Beitrag zum Borylidproblem

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
H e l m u t W i t t e
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1964

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

M e i n e n E l t e r n !

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse, danke ich sehr herzlich für das Thema dieser Arbeit, für eine überaus großzügige Förderung, auch in finanzieller Hinsicht, und für seine verständnisvolle Anleitung zum selbständigen wissenschaftlichen Denken und Handeln.

Meinem Freund und Kollegen, Diplomchemiker Armin Haag, weiß ich mich für wertvolle Diskussionsbeiträge sehr verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil

1.) Darstellung von Yliden; die Stevensreaktion 2

2.) Die Reaktion von Alkylboraten mit Alkylierungsmitteln..... 5

3.) Stabilisierungsmöglichkeiten von Boryliden 11

Spezieller Teil

1.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor mit Phenylisonitril..... 14

2.) Kurze Darstellung des gesamten Reaktionsverlaufes..... 15

3.) Begründung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes..... 17

4.) Die Struktur der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XVIII..... 20

5.) Beschreibung der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XVIII (A-C)..... 27

a) Verschiedenes..... 27

b) Die Reaktion mit Aluminiumchlorid..... 28

c) Die Einwirkung von Oxydationsmitteln..... 32

6.) Die Darstellung der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XIX..... 33

7.) Die Struktur der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XIX..... 33

8.) Beschreibung der Verbindungen XIX (A-C)..... 40

a) Verschiedenes..... 40

b) Die Reaktion mit Aluminiumchlorid..... 41

c) Die Einwirkung von Oxydationsmitteln..... 41

9.) Borsäureester und Isonitrile..... 43

10.) Die Reaktion von Boralkylen mit Kohlenmonoxyd 43

Anhang

Die Darstellung von Natriumtrimethoxybenzylborat und seine Reaktion mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat..... 45

Seite

Experimenteller Teil

1.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor mit Phenylisonitril..... 47
2.) Die Reaktion von Tri-äthyl-bor mit Phenylisonitril..... 48
3.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor mit Cyclohexylisonitril..... 50
4.) Oxydationsversuch von XVIII A mit alkalischem Perhydrol..... 51
5.) Die Reaktion von XVIII A mit Aluminiumchlorid..... 51
6.) Der Abbau von XVIII A mit Chromyltrichloracetat..... 53
7.) Die thermische Umlagerung XVIII → XIX..... 55
8.) Analysen (XIX)..... 55
9.) Die Reaktion von XIX A mit Aluminiumchlorid 57
10.) Die Oxydation von XIX A mit Perjodsäure... 58
11.) Die Oxydation von XIX A mit Chromtrioxid.. 58
12.) Der Abbau von XIX mit Chromyltrichloracetat 59

Anhang

1.) Die Darstellung von Natriumtrimethoxybenzylborat..... 61
2.) Die Reaktion des Komplexes mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat..... 63

Zusammenfassung

In einer Reaktion, die der Stevensumlagerung bei den Ammoniumverbindungen entspricht, werden aus Tetraalkylboraten mit Alkylierungsmitteln gemischte Boralkyle gebildet. Da die Zwischenprodukte der Stevensumlagerung, die Stickstoffylide, in vielen Fällen isoliert werden konnten, bestand die Hoffnung, ein Boranaloges dieser Ylide mit umgekehrter Ladungsverteilung $R_3\overset{\ominus}{B} - \overset{\oplus}{CH} - R'$ zu fassen. Eine große Zahl von Versuchen führte jedoch zu dem Ergebnis, daß Borylide ohne stabilisierende Gruppen nicht oder nur sehr kurze Zeit existenzfähig sind.

Da Carboniumionen durch eine mesomeriefähige Gruppe stabilisiert werden können, sollten Boralkyle und Isonitrile einigermaßen beständige 1:1-Additionsprodukte bilden. Wir haben gefunden, daß solche Addukte tatsächlich entstehen, daß aber dann in einer Art Stevensumlagerung eine Alkylgruppe vom Bor zum Kohlenstoff der Isonitrilgruppe wandert. Das reaktionsfähige Umlagerungsprodukt dimerisiert sich durch Bildung zweier Borazanbindungen zu einem neuen Bor-Stickstoff-Heterocyclus - einem 2,5-Dibora-dihydropyrazin - , welches beim Erhitzen durch eine weitere Umlagerung in ein 2,5-Diborapiperazin übergeht.

Allgemeiner Teil

1.) Die Darstellung von Yliden; die Stevensreaktion

Ylide sind organische Verbindungen, in denen ein Element der 5. oder 6. Hauptgruppe des Periodensystems an Kohlenstoff semipolar gebunden ist. Sie entstehen durch α-Eliminierung eines Protons aus geeigneten onium-Komplexen dieser Elemente, z.B.:

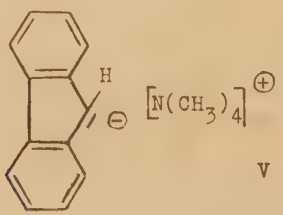
$$\left[R_3\overset{\oplus}{N} - CH_2 - R'\right] X^{\ominus} + B^{\ominus} \longrightarrow \underset{\text{I}}{\left[R_3\overset{\oplus}{N} - \overset{H}{\overset{|}{C}}H - R'\right] B^{\ominus}} + X^{\ominus}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{II}}{R_3\overset{\oplus}{N} - \overset{\ominus}{\underline{C}}H - R'} + BH + X^{\ominus}$$

Die schon von W. Schlenk und I. Holtz[1] dargestellten Ammoniumsalze III und IV sind Vertreter der Zwischenstufe I

$$\underset{\text{III}}{C_6H_5 - \overset{\ominus}{\bar{C}}H_2\ \left[(CH_3)_4N\right]^{\oplus}} \qquad \underset{\text{IV}}{(C_6H_5)_3\overset{\ominus}{\bar{C}}\ \left[(CH_3)_4N\right]^{\oplus}}$$

Während sich diese Verbindungen allmählich zersetzen, ist das von G. Wittig und Mitarb. synthetisierte Fluorenyltetramethylammonium V sehr stabil[2]



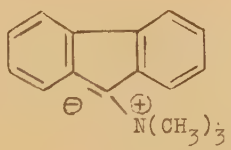
V

Es hängt von der Protonenaffinität der Base ab, ob aus der Zwischenstufe I das Ylid gebildet wird. Die durch Mesomerie herabgesetzte Basizität des Fluorenylanions der Verbindung V reicht nicht aus, um einer Methylgruppe ein Proton zu entziehen. Das gleiche gilt für die Verbindungen III und IV. Mit dem wesentlich stärker basischen Phenylanion dagegen erhält man aus Phenyllithium und Tetramethylammoniumbromid das farblose Trimethylammoniummethylid[3]

$$\left[(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}\right]\overset{\ominus}{Br} + LiC_6H_5 \longrightarrow LiBr + \left[(CH_3)_3N - CH_3\right]^{\oplus}\ C_6H_5^{\ominus}$$

$$(CH_3)_3\overset{\oplus}{N} - \overset{\ominus}{C}H_2 + LiBr + C_6H_6$$

Beim Abtrennen vom Lithiumhalogenid zerfällt das Methylid. Durch die Mesomeriestabilisierung der negativen Ladung im aromatischen Rest ist das gelbe Ylid des Fluorens VI auch salzfrei stabil[4]

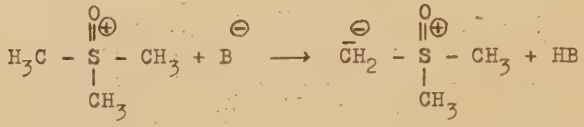


VI

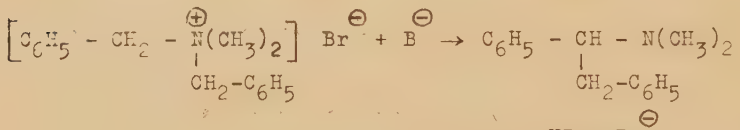
Ylide des Phosphors erhält man, wenn geeignete Phosphoniumverbindungen mit starken Basen umgesetzt werden[5]. Wegen der Fähigkeit des Phosphors, sich mit einem Elektronendezett zu umgeben, wird eine mesomere Ylenform mit einer Doppelbindung zwischen Phosphor- und Kohlenstoffatom formuliert

$$(C_6H_5)_3\overset{\oplus}{P} - \overset{\ominus}{C}H_2 \longleftrightarrow (C_6H_5)_3P = CH_2$$

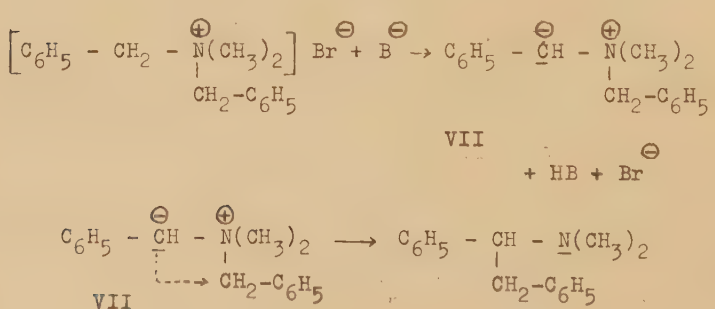
Vor kürzerer Zeit ist es auch gelungen, Ylide des Schwefels darzustellen[6)]



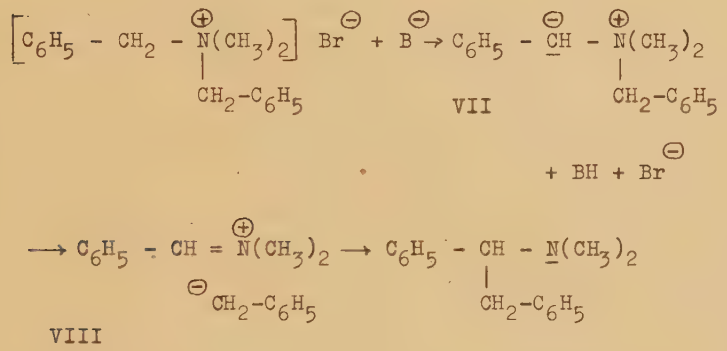
Aus manchen quartären Ammoniumsalzen werden mit Basen tertiäre Amine gebildet[7)]



Der Mechanismus dieser nach T.S. Stevens benannten Umlagerungsreaktion ist häufiger untersucht worden[8, 9)]. Lange Zeit war man der Meinung, daß im intermediär gebildeten Ylid VII das negativ geladene Kohlenstoffatom den Stickstoff nucleophil von der Benzylgruppe verdrängt (SN_i-Reaktion)



Neuere Versuche von E.F.Jenny und J. Druey[10] sprechen jedoch für folgenden Mechanismus:



Untersuchungen der verwandten Wittig-Ätherumlagerung stützen diesen Reaktionsmechanismus[11]. Immoniumsalze wie die Zwischenstufe VIII sind mit einfacheren Anionen von H. Böhme und Mitarb. isoliert worden[12]; auch bei einigen anderen Reaktionen, z.B. der Mannich-Kondensation, werden sie als Zwischenstufe formuliert.

2.) Die Reaktion von Alkylboraten mit Alkylierungsmitteln

Den vierzähligen onium-Komplexen von Elementen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems entsprechen mit ihrer umgekehrten Ladungsverteilung die vierzähligen at-Komplexe mit Elementen der 3. Hauptgruppe

Diese Gegenüberstellung führte H. Jäger und G. Hesse[13] zu der Annahme, daß entsprechend der Ylidbildung aus onium-Komplexen durch α-Protonenabspaltung - aus at-Komplexen durch

α-Hydrideliminierung inverse Ylide mit umgekehrter Ladungsverteilung entstehen könnten

$$R_3\overset{\oplus}{N} - \overset{\ominus}{\overline{C}}H - R' \qquad R_3\overset{\ominus}{B} - \overset{\oplus}{C}H - R'$$

Die Bildung von Toluol bei der Umsetzung von Lithiumtetra-n-butylborat mit Benzylchlorid zeigt, daß ein Hydridion aus dem Komplex abgespalten werden kann. Das entsprechende Borylid läßt sich jedoch nicht fassen; man erhält Di-[n-butyl]-[octyl-(4)]-bor, das Produkt einer Umlagerung[13]

$$Li\left[B(C_4H_9)_4\right] + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow \left[(C_4H_9)_3\overset{\ominus}{B}-CH_2-C_3H_7\right]\overset{\oplus}{C}H_2C_6H_5 + LiCl$$

$$\longrightarrow \quad (C_4H_9)_2B-\underset{\underset{C_4H_9}{|}}{CH}-C_3H_7 + C_6H_5-CH_3 \qquad \text{IX}$$

Dieselben Reaktionsprodukte werden auch mit anderen Alkylierungsmitteln, besonders glatt mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat gebildet. Mit dem Benzhydrylkation ist das Zwischenprodukt IX so stabil, daß es isoliert werden kann. Alle Versuche, ein Borylid zu isolieren oder durch Zusatz geeigneter Reagenzien abzufangen, blieben jedoch erfolglos.[14]

Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden bisher nicht durchgeführt. Drei grundsätzlich mögliche Wege sollen als Voraussetzung weiterer Untersuchungen kurz dargestellt werden.

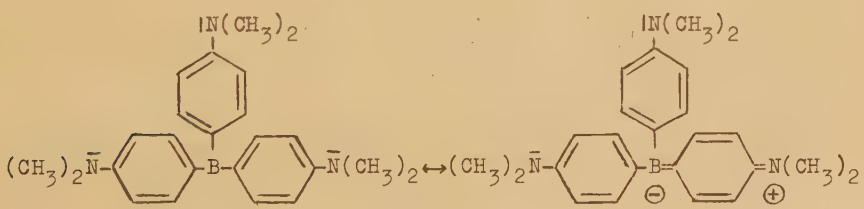
a) Formal ist die Reaktion ein Gegenstück zur Stevensumlagerung (vgl. S.4). Ein analoger Reaktionsmechanismus wäre folgendermaßen zu formulieren:

$$Li\left[B(C_4H_9)_4\right] + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow \underset{\text{IX}}{\left[(C_4H_9)_3\overset{\ominus}{B}\text{-}CH_2\text{-}C_3H_7\right]\overset{\oplus}{C}H_2C_6H_5} + LiCl$$

$$\rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + \underset{\text{X}}{(C_4H_9)_2\overset{\ominus}{B}\text{-}\overset{\oplus}{C}H\text{-}C_3H_7} \rightarrow \underset{\text{XI a}}{(C_4H_9)_2\overset{\ominus}{B}=CH\text{-}C_3H_7} \quad \overset{\oplus}{C}H_2\text{-}C_3H_7$$

$$\leftrightarrow \underset{\text{XI b}}{(C_4H_9)_2B\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}C_3H_7} \quad \overset{\oplus}{C}H_2\text{-}C_3H_7 \rightarrow \underset{\text{XII}}{(C_4H_9)_2B\text{-}CH(CH_2\text{-}C_3H_7)_2}$$

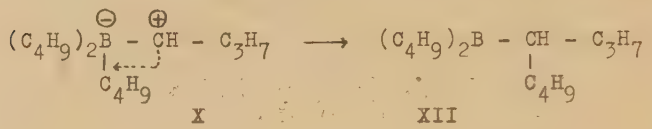
Boranaloge der Immoniumverbindungen wie das Zwischenprodukt XI sind noch unbekannt; doch formuliert G. Wittig in einer mesomeren Grenzform der Verbindung XIII eine Doppelbindung zwischen vierbindigem Bor und Kohlenstoff[15]



XIII

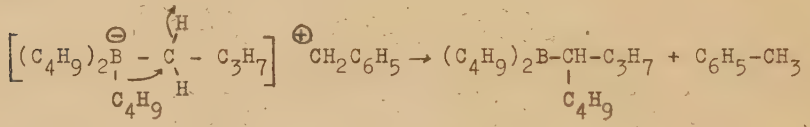
Mit diesem Mechanismus wäre die Reaktion eine der seltenen kationotropen Umlagerungen, bei der sich neben dem mesomeriestabilisierten Anion ein energiereiches Kation bilden müßte.

b) Ein primär gebildetes Borylid könnte auch ohne weitere Zwischenstufe in das gemischte Boralkyl umgelagert werden. Die Reaktion wäre dann eine innere elektrophile Substitution, bei der das positive Kohlenstoffatom das Boratom von einer Alkylgruppe elektrophil verdrängt



X XII

c) Am wahrscheinlichsten ist ein dritter Reaktionsmechanismus, bei dem die Abspaltung des Hydridions mit der Umlagerung synchron erfolgt und die Bildung des energiereichen Borylids überhaupt vermieden wird



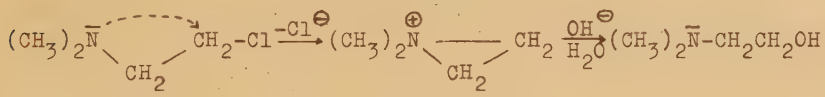
IX XII

Im komplexen Tetra-n-butylboratanion sind die Bor-Kohlenstoff-Bindungen durch die verschiedenen Elektronegativitäten der beiden Elemente (C 2.5, B 2.0) so polarisiert, daß die negative Ladung nicht, wie die übliche Formulierung annehmen läßt, auf dem Zentralatom lokalisiert, sondern gleichmäßig auf die vier α-Kohlenstoffatome verteilt ist[16]. Erst in großem Abstand vom komplexen Anion kann man den Ladungsschwerpunkt - das zentrale Boratom - als den Träger der negativen Elementarladung ansehen. Die Bildung einer kleinen Menge von n-Pentylbenzol

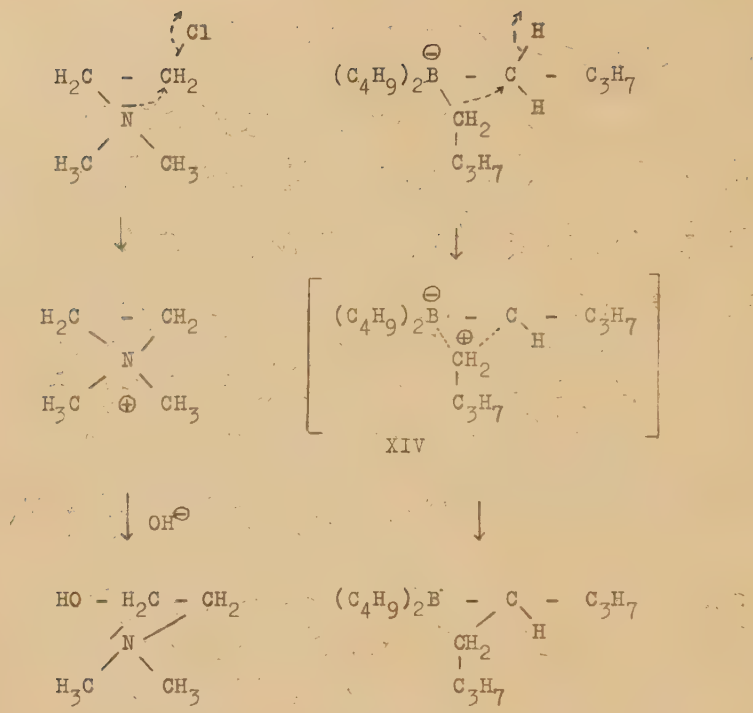
bei der Reaktion mit Benzylchlorid[13] zeigt, daß die n-Butylgruppen durch ihren partiellen Anionencharakter gelockert sind.

Viele Reaktionen der organischen Chemie werden dadurch begünstigt oder überhaupt erst möglich, daß eine Nachbargruppe während der Reaktion in eine partielle oder volle Bindung mit dem Reaktionszentrum tritt und so die Aktivierungsenergie des Vorgangs ganz erheblich herabgesetzt wird. Zum Beispiel läßt sich 1-Chlor-2-dimethylaminoäthan durch Lauge mehrere tausendmal schneller als das nicht aminierte Halogenid zur Hydroxyverbindung hydrolysieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur der Konzentration des Halogenids proportional, doch treten im Gegensatz zur ebenfalls nach einem SN_1-Mechanismus verlaufenden Solvolyse vieler tertiärer Halogenide keine freien Carboniumionen auf.

Folgender Reaktionsmechanismus wird angegeben[17]:



Wie in diesem Beispiel das Stickstoffatom mit seinem unverbundenen Elektronenpaar ein Halogenatom aus dem Molekül nucleophil verdrängen kann, so sollte eine Mitwirkung der Butylgruppen des Lithiumtetra-n-butylborats bei der Hydridabspaltung durch die negativen Partialladungen möglich sein, selbst wenn der Zwischenzustand eines Dreirings XIV ohne besondere Stabilität ist:

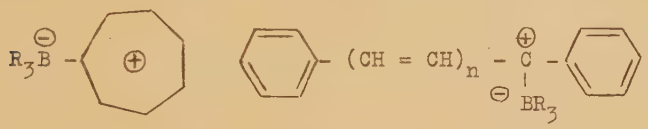


XIV

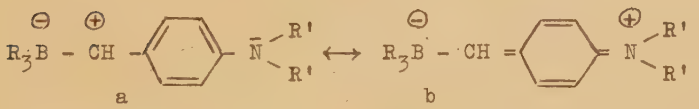
Wie bei der Solvolyse von 1-Chlor-2-dimethylaminoäthan würde auch bei unserer Reaktion die Bildung eines freien Carboniumions (Borylid) vermieden. Es müßte dann eine optische Aktivität des α-Kohlenstoffatoms, an dem die Reaktion stattfindet, bei der Umlagerung erhalten bleiben, während bei Bildung eines Borylids wegen der freien Drehbarkeit um die Bor-Kohlenstoff-Bindung mit Racemisierung zu rechnen ist.

3.) Stabilisierungsmöglichkeiten von Boryliden

Wenn es auch unwahrscheinlich ist, daß bei der Reaktion von Lithiumtetra-n-butylborat mit Alkylierungsmitteln intermediär ein Borylid entsteht, so könnten doch derartige Zwitterionen existenzfähig sein, wenn die positive Ladung durch Mesomerie stabilisiert ist, z.B.:



Heteroatome mit einem unverbundenen Elektronenpaar sollten die positive Ladung besonders leicht übernehmen; doch ist dann zu prüfen, ob die mesomere Borylidform am Grundzustand überhaupt noch wesentlich beteiligt ist



Solche Verbindungen könnte man entweder aus den entsprechenden Boraten mit Alkylierungsmitteln oder einfacher - wie manche Ylide - durch eine Synthese aus zwei Teilstücken erhalten.

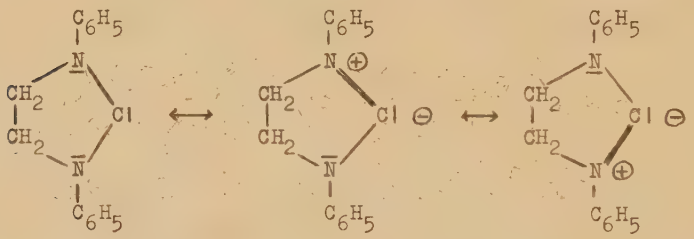
Der Zerfall des Trimethylammoniummethylids in Trimethylamin und Methylen zeigt, daß die Stickstoffylide als Additionsprodukte von Carbenen an tertiäre Amine aufgefaßt

werden können[18]. Nachdem es umgekehrt auch möglich ist, Phosphorylene aus Triphenylphosphin und elektrophilen Carbenen aufzubauen, liegt der Gedanke nahe, eine Synthese von Boryliden aus Boralkylen und nucleophilen Carbenen zu versuchen[19,20]

$$(C_6H_5)_3P| + |CHCl \longrightarrow (C_6H_5)_3P = CHCl$$

$$R_3B + |CH - Y \longrightarrow R_3B^{\ominus} - C^{\oplus}H - Y$$

Neben Diphenylcarben und Diphenylencarben[21] ist vor allem das 1,3-Diphenyl-imidazolidin-yliden-(2) XV[22] als nucleophiles Carben bekannt geworden



a b c

XV

Als ausgeprägt nucleophile Verbindungen sollten auch die carbenähnlichen Isonitrile mit Boralkylen zu mesomeriestabilisierten Zwitterionen reagieren

$$|C = \bar{N} - R' \longleftrightarrow |C \equiv N - R'$$

$$R_3B + |C \equiv N - R' \longrightarrow R_3B^{\ominus} - C^{\oplus} \equiv N - R' \longleftrightarrow R_3B^{\ominus} - C = \bar{N}^{\oplus} - R'$$

a b

XVI

Da mit einfachen Isonitrilen auch relativ einfach aufgebaute Reaktionsprodukte zu erwarten sind und die Darstellung der Isonitrile keine Schierigkeiten bereitet, sahen wir in der Untersuchung dieser Reaktion eine lohnende Aufgabe.

Wie im nun folgenden speziellen Teil gezeigt wird, entspricht der tatsächliche Reaktionsverlauf insofern der Erwartung, als die von uns isolierten Reaktionsprodukte nur über das Primäraddukt XVI entstehen können.

Spezieller Teil

1.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor mit Phenylisonitril

Das durch Zutropfen von Phenylisonitril zur äquimolaren Menge Tri-n-butyl-bor in Äther unter starker Erwärmung entstehende Reaktionsprodukt fällt nach Abziehen des Lösungsmittels zunächst als nur teilweise kristallisierendes, braunes Öl an. Durch Zusatz von Methanol erhält man jedoch reichlich farblose Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton einen Schmelzpunkt von 125° zeigen.

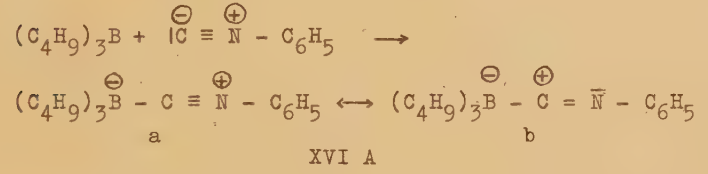
Das erwartete 1:1-Addukt sollte keine allzu große Beständigkeit zeigen. Umso erstaunlicher ist die außerordentliche chemische Widerstandsfähigkeit der isolierten Substanz, z.B. gegen alkalisches Perhydrol, aber auch ihre ausgezeichnete Löslichkeit in Petroläther und Benzol. Nach der Elementaranalyse sind die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 gebunden, doch hat das Molekulargewicht den doppelten Wert des 1:1-Adduktes.

Durch längeres Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt erhält man eine isomere Verbindung (Schmp. 168-169°), die sich in Löslichkeit und chemischem Verhalten kaum von der Ausgangsverbindung unterscheidet. Sie ist in den gleichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich, läßt sich jedoch aus Aceton noch umkristallisieren.

Durch Einwirkung des starken Oxydationsmittels Chromtrioxid in Eisessig auf diese Verbindung entsteht Di-n-butyl-keton. Weitere Abbaureaktionen und besonders die Anwendung spektroskopischer Methoden führten zu einer Klärung der Struktur beider Verbindungen und zum Verständnis ihrer Bildung. Des Überblicks wegen sollen diese Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden; eine eingehendere Darstellung wird sich anschließen.

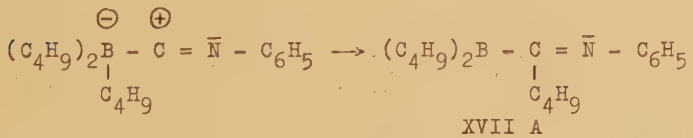
2.) Kurze Darstellung des gesamten Reaktionsverlaufes

In einem ersten Reaktionsschritt wird Phenylisonitril an Tri-n-butyl-bor zum mesomeriefähigen Zwitterion XVI A angelagert



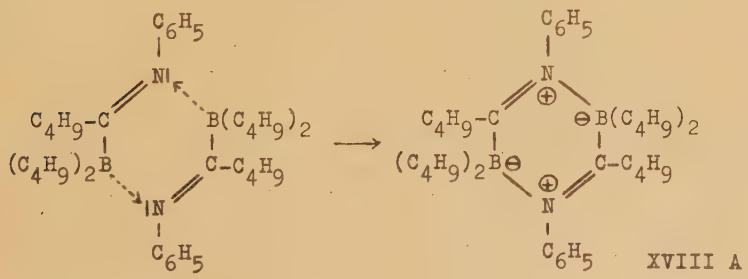
XVI A

Über die Form b wird diese unbeständige Verbindung durch Wanderung einer Butylgruppe umgelagert:



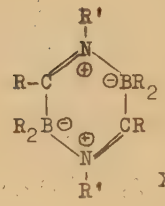
XVII A

Mit dreibindigem Bor und einem unverbundenen Elektronenpaar am Stickstoff ist auch das Umlagerungsprodukt unbeständig. Durch Ausbildung von zwei Borazanbindungen entsteht ein Bor-Stickstoff-Heterocyclus



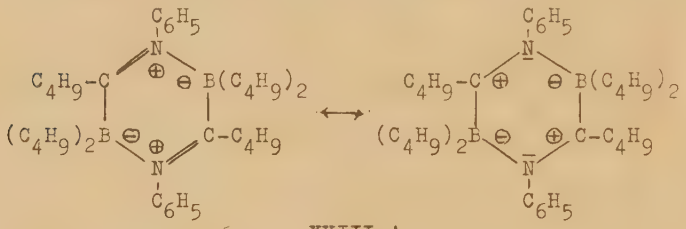
XVIII A

Allgemeine Formel



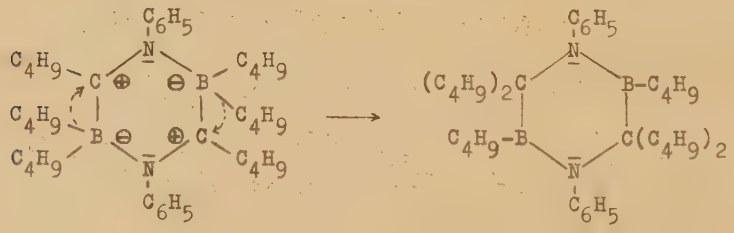
XVIII

Wie beim Primäraddukt XVI A ist für dieses Molekül noch eine zweite mesomere Grenzform zu formulieren:



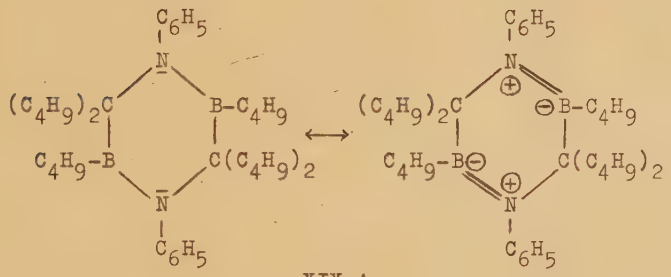
a XVIII A b

Über diese Form XVIII A-b lagert sich bei höherer Temperatur nochmals eine Butylgruppe von Bor an Kohlenstoff um.



XVIII A XIX A

Auch XIX A ist als ein Resonanzhybrid zu formulieren



XIX A

a b

(allgemein XIX)

Beim oxydativen Abbau von XIX A entsteht Di-n-butylketon.

Aus Tri-äthyl-bor und Phenylisonitril sowie Tri-n-butyl-bor und Cyclohexylisonitril werden unter gleichen Bedingungen analoge Verbindungen gebildet.

3.) Begründung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes

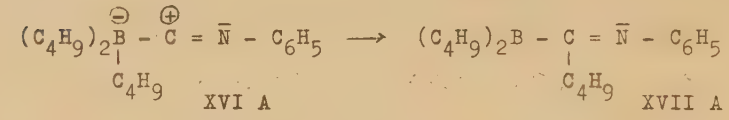
Als ersten Reaktionsschritt nehmen wir die Bildung des 1:1-Adduktes aus Boralkyl und Isonitril an.

XVI A

Diese Annahme wird durch die inzwischen gelungene Isolierung eines derartigen Adduktes aus Triphenylbor und Cyclohexylisonitril bestätigt[23]. Der nur in Solventien mittlerer Polarität lösliche Stoff läßt sich leicht wieder in die Bildungskomponenten spalten; eine Identität wurde durch Elemen-

taranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und das IR-Spektrum bewiesen.

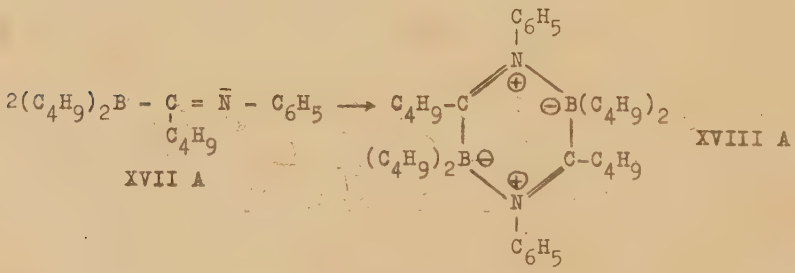
Die Wanderung einer Butylgruppe im Primäraddukt XVI A entspricht der im allgemeinen Teil auf Seite 7 ff. behandelten Umlagerung.



XVI A XVII A

Als Mechanismus dieses Vorgangs sind die inverse Stevensumlagerung und eine innere elektrophile Substitution des Bors zu diskutieren.

Durch den nun folgenden Reaktionsschritt, die Dimerisation, gelangt man zum vorläufigen Endprodukt, dem ringförmig gebauten Molekül XVIII A



XVII A XVIII A

Trotz geringer Reinigungsverluste sind die Ausbeuten wenig befriedigend.

XVIII		Schmp.	Ausbeute
A Tri-n-butyl-bor +	Phenylisonitril	125°	58%
B Tri-äthyl-bor +	" "	143-144°	39%
C Tri-n-butyl-bor +	Cyclohexyl-isonitril	129-131°	2,6%

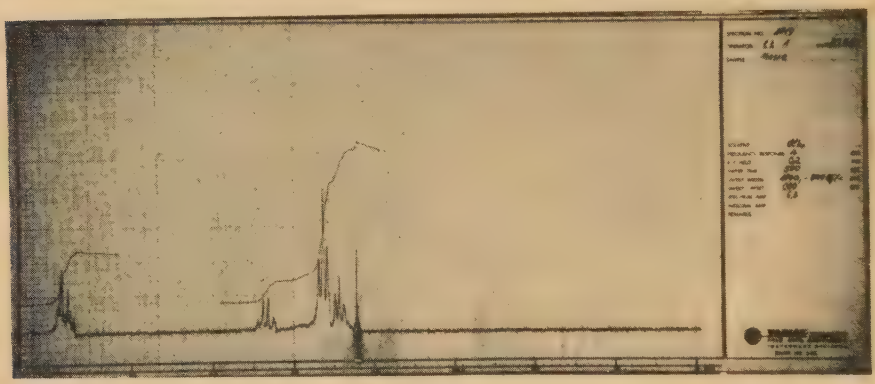
Aus dem öligen Reaktionsprodukt von Tri-n-butyl-bor und Cyclohexylisonitril kristallisierte nach Zusatz von Methanol nur eine kleine Menge der Verbindung XVIII C. Auch durch chromatographische Reinigung dieses Öls konnte die Ausbeute nicht erhöht werden.

Da wegen der guten Kristallisierbarkeit der drei Verbindungen die niedrige Ausbeute kaum auf kristallisationshemmende Verunreinigungen allein zurückzuführen ist, liegt die Annahme nahe, daß bei der Polymerisation nicht nur das Dimere, sondern längere Ketten und vielleicht auch höhere Ringe gebildet wurden. Wir sind dieser Frage nicht weiter nachgegangen, da die Aufklärung der isolierten Substanzen vorerst wichtiger erschien.

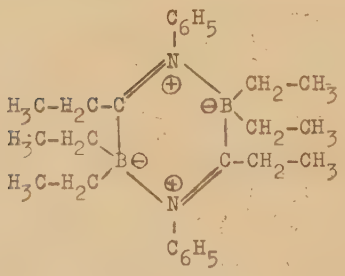
4.) Die Struktur der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XVIII

Beweise für die Struktur von XVIII liefern die spektroskopischen Methoden.

a) Die Messung der Protonenresonanz



Das NMR-Spektrum der Verbindung XVIII B in Tetrachlorkohlenstoff zeigt bei $\tau = 3$ 9 aromatische Protonen (berechnet 10), bei $\tau = 7.75$ ein Quartett mit 4 Protonen, die nach Lage und Aufspaltung einer Methylengruppe in $\geqslant C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ angehören (berechnet 4) und zwischen $\tau = 8.4$ und 10.0 26-28 aliphatische Protonen (berechnet 26). Während das Triplett der Methylprotonen in normaler Lage bei $\tau = 9.17$ erscheint, ist das durch höhere Spin-Spin-Kopplung verzerrte Quartett der Methylenprotonen neben Bor wegen der Abschirmung durch die Elektronen der polarisier-



XVIII B

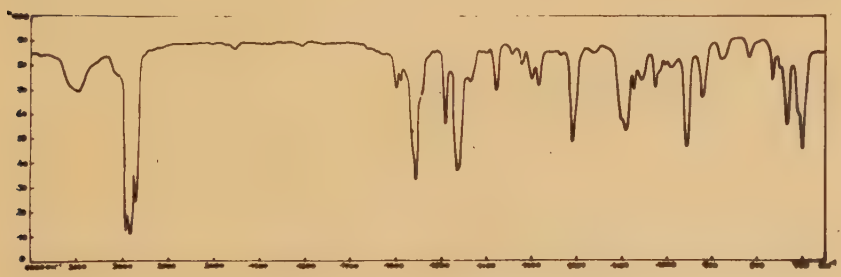
ten B-C-Bindungen (vgl. S.8) nach einer sehr hohen Feldstärke - τ = 9.63 - verschoben. Damit ist die für XVIII B vorgeschlagene Struktur bestätigt.

b) Die IR- und UV-Spektren

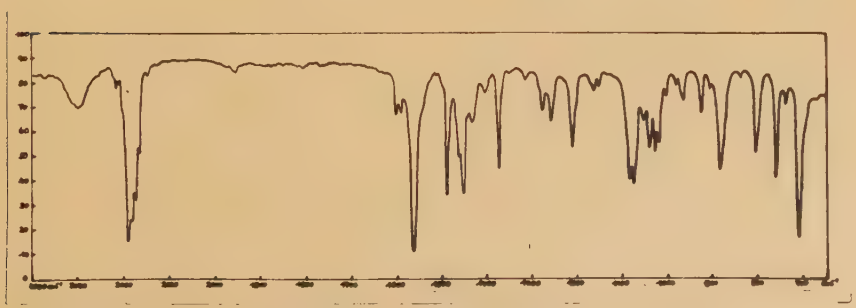
Als ein weiterer Beweis für die vorgeschlagene Struktur von XVIII soll nun gezeigt werden, daß die starke Bande zwischen 1550 und 1600 cm^{-1} in den IR-Spektren von XVIII A-C der $\rangle C{=}\overset{+}{N}\langle$-Gruppe zugeordnet werden kann.

Genaue Bandenlage:

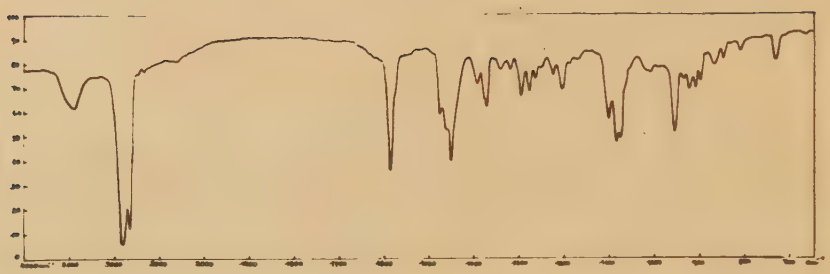
XVIII A	R = n-C_4H_9, R' = C_6H_5	1553	cm^{-1}
B	R = C_2H_5, R' = C_6H_5	1560	cm^{-1}
C	R = n-C_4H_9, R' = C_6H_{11}	1592	cm^{-1}
	R = C_6H_5, R' = C_6H_5	1544	cm^{-1} 23)



XVIII A R = n-C_4H_9, R' = C_6H_5

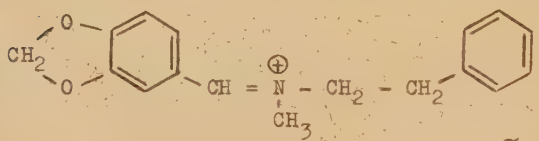


XVIII B R = C_2H_5, R' = C_6H_5



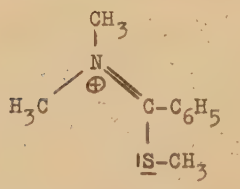
XVIII C R = n-C_4H_9, R' = Cyclohexyl

Bei den Ammoniumverbindungen von Schiff'schen Basen absorbiert die $\overset{+}{\text{N}}$-Gruppe meist über 1600 cm^{-1}



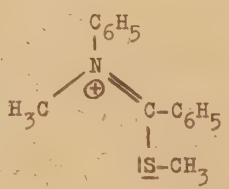
$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1659 cm^{-1}

Nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist die Absorption dieser Gruppe bei folgenden Schwefel-Stickstoff-Verbindungen[24]



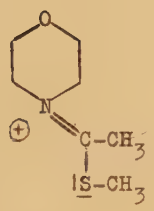
$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1607 cm^{-1}

XX



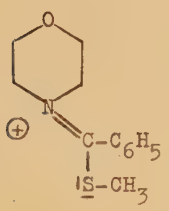
$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1562 cm^{-1}

XXI



$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1581 cm^{-1}

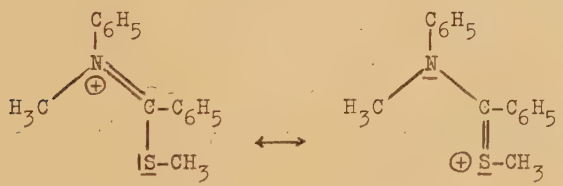
XXII



$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1580 cm^{-1}

XXIII

Diese bathochrome Verschiebung ist eine Folge der Konjugation mit einem freien Elektronenpaar des Schwefels, durch die der Doppelbindungscharakter der $\rangle C=\overset{+}{N}\langle$-Gruppe herabgesetzt wird.

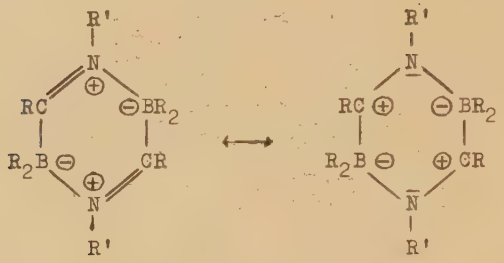


a XXI b

Eine Phenylgruppe am Stickstoff führt noch zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung, da die mesomere Grenzform XXI b wegen der Wechselwirkung des Elektronenpaares am Stickstoff mit dem π-Elektronensystem des Aromaten begünstigt ist.

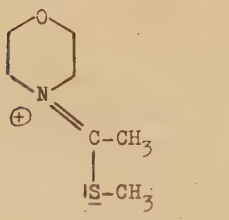
Auch bei unseren Verbindungen läßt sich eine mesomere Grenzform angeben, durch die der Doppelbindungscharakter der $\rangle C=\overset{+}{N}\langle$-Gruppe herabgesetzt wird. Die Beteiligung dieser Form

XVIII b ist die Voraussetzung der zweiten Umlagerung zum Endprodukt XIX (S.16)

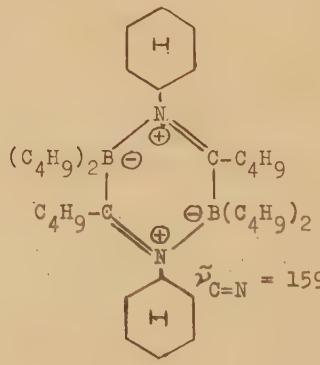


a XVIII b

Für unsere Annahme, daß die auf Seite 21 bezeichneten Banden einer CN-Doppelbindung zukommen - und damit einen Beweis für die vorgeschlagene Struktur darstellen - spricht vor allem die Beobachtung, daß der Substituenteneinfluß auf die Bandenlage der gleiche wie bei den eben behandelten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist. Verbindungen mit vergleichbaren Substituenten haben deshalb eine ähnliche Absorptionslage

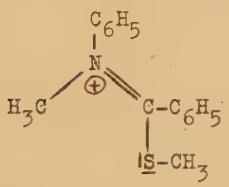


$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1581 cm^{-1}



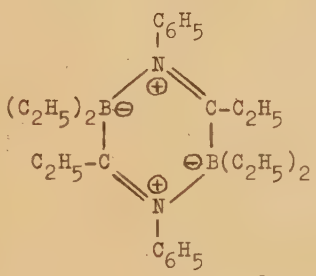
$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1592 cm^{-1}

Auch bei unseren Verbindungen führt der Übergang N-Alkyl → N-Phenyl zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung



$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1562 cm^{-1}

XXI



$\tilde{\nu}_{C=N}$ = 1560 cm^{-1}

XVIII B

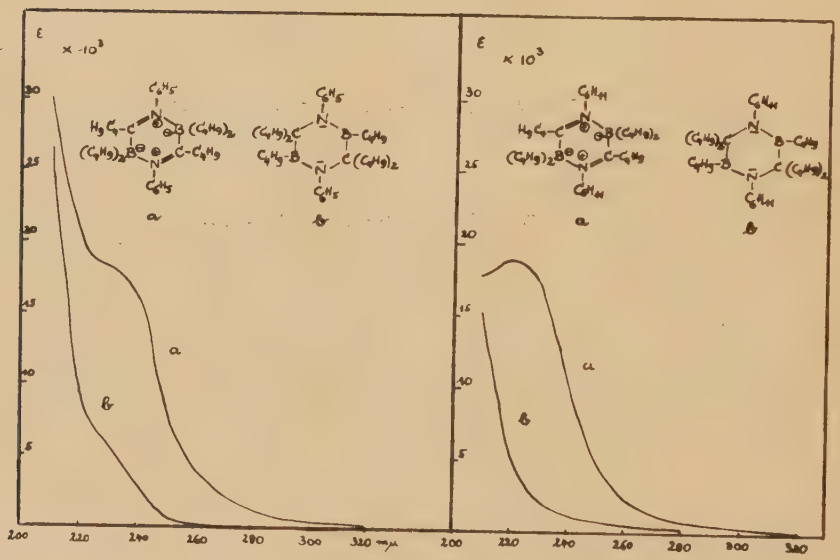
Die Verbindungen XXI und XVIII B sind vergleichbar, da der Substituent am Kohlenstoffatom der >C=N<-Gruppe keinen großen Einfluß auf die Lage der IR-Bande hat. Dies zeigt der Vergleich von XXII und XXIII auf Seite 23 .

Schließlich hat auch die hohe Intensität unserer Banden ein Gegenstück in der starken Absorption der $>C=\overset{+}{N}<$-Gruppen bei den Schwefel-Stickstoff-Verbindungen[24]. Mit hohen Bandenintensitäten ist immer dann zu rechnen, wenn - wie in unserem Fall - polarisierte Doppelbindungen mit einem hohen elektrischen Übergangsmoment angeregt werden[25].

Eine CN-Doppelbindung läßt auch eine Absorption im ultravioletten Spektralbereich erwarten.

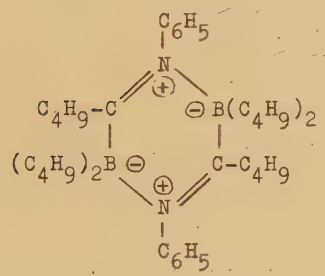
Die Verbindung XVIII C (aus Tri-n-butyl-bor und Cyclohexylisonitril) hat in Cyclohexan ein Maximum bei 223 mμ (ε=19500), das nach der thermischen Umlagerung verschwunden ist.

Bei XVIII A (aus Tri-n-butyl-bor und Phenylisonitril) finden wir das Maximum als Schulter wieder (225 mμ, ε=18600). Die starke Absorption am kurzwelligen Ende des Spektrums - auch nach der Umlagerung - ist den an Stickstoff gebundenen Benzolkern zuzuschreiben.



5.) Beschreibung der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XVIII

a) Verschiedenes



XVIII A

Man kann das neue Ringsystem als ein Dihydropyrazin auffassen, in dem zwei Kohlenstoffatome durch Bor ersetzt sind. Die Verbindung XVIII A ist dann als 1,4-Diphenyl-2,2,3,5,5,6-hexa-n-butyl-2,5-dibora-dihydropyrazin zu bezeichnen.

Gute Lösungsmittel für die Verbindungen XVIII A-C sind Petroläther, Benzol und die chlorierten Kohlenwasserstoffe, während sehr polare Solventien wie Methanol, Eisessig und besonders Wasser nur sehr schwer lösen.

Wie bei den Alkylboraten sind in den Grenzformen XVIII a und b zu Unrecht die negativen Ladungssymbole an den Boratomen formuliert, da die elektronegativeren Bindungspartner des Bors die Bindungselektronen an sich ziehen (vgl.S.8). Dies hat aber zur Folge, daß auf den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen des Ringes bestenfalls positive Partialladungen lokalisiert sein können und der Ring im ganzen so unpolar ist, daß sich die Verbindungen XVIII A-C in sehr polaren Solventien nicht mehr lösen.

a XVIII b

Die zur Prüfung des chemischen Verhaltens im folgenden beschriebenen Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Verbindung XVIII A (aus Tri-n-butyl-bor und Phenylisonitril) durchgeführt. Da bei höherer Temperatur mit der thermischen Umlagerung zu rechnen ist, haben wir Erhitzen über 80° vermieden.

Der Versuch einer Hydrolyse durch Erwärmen mit konzentrierten Säuren und Laugen (H_2SO_4, HCl, NaOH) hatte keinen Erfolg. Ohne sichtbare Wirkung waren auch Methylmagnesiumjodid, Lithiumalanat und Chlorwasserstoff in Äther sowie Brom in Chloroform. Nach längerem Stehen mit ätherischem n-Butyllithium wurde die eingesetzte Substanz quantitativ zurückgewonnen.

b) Die Reaktion mit Aluminiumchlorid

Versetzt man eine Lösung von XVIII A in Petroläther mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, so färbt sie sich nach kurzer Zeit intensiv violett und ein braunes, schmieriges Reaktionsprodukt scheidet sich ab. Durch Zugabe von frischem Aluminiumchlorid kann die langsam verblassende Färbung erneut hervorgerufen werden, bis schließlich die gelöste Verbindung XVIII A verbraucht ist.

Um aus dieser Reaktion definierte Abbauprodukte zu erhalten, haben wir nach der Zersetzung mit Wasser zur Zerstörung der Borverbindungen mit alkylischem Perhydrol oxydiert. Die Aufarbeitung lieferte Anilin und Di-n-butylketon.

Auch die anderen Verbindungen mit einer Phenylgruppe am Stickstoff zeigen diese Farbreaktion (XVIII B aus Triäthyl-bor und Phenylisonitril sowie die Verbindung aus Triphenyl-bor und Phenylisonitril[23]). Die N-Cyclohexylverbindung XVIII C wird nur unter Braunfärbung zersetzt.

In anderen Lösungsmitteln als den unpolaren Kohlenwasserstoffen unterbleibt die Reaktion, weil offenbar das Aluminiumchlorid durch Ausbildung von koordinativen Bindungen zu stark desaktiviert wird. Unwirksam sind auch die Lewissäuren BF_3, $ZnCl_2$, $SbCl_3$ und $FeCl_3$; lediglich mit Zinntetrachlorid ist nach längerem Stehen eine schwache Rotfärbung festzustellen.

Bei der Reaktion mit Aluminiumchlorid wurde in einem geschlossenen Gefäß gearbeitet, doch sonst nicht eigens auf Luftausschluß geachtet. Ein Kontrollversuch unter nachgereinigtem Stickstoff zeigte, daß Sauerstoff an der Reaktion nicht beteiligt ist.

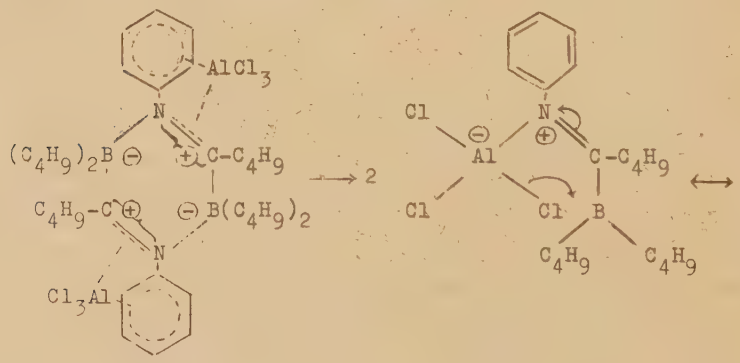
Der Bildung der beiden Abbauprodukte Anilin und Di-n-butylketon durch Oxydation mit alkalischem Perhydrol muß eine Zerstörung des Sechsringes durch Aluminiumchlorid vorausgegangen sein, denn das intakte Ringskelett der Verbindung XVIII A und des thermischen Umlagerungsproduktes XIX A wird von alkalischem Perhydrol nicht angegriffen. Durch die Isolierung von Anilin wurde außerdem bewiesen, daß die ursprüngliche Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Stickstoffatom im Isonitril bei allen Reaktionen erhalten geblieben ist.

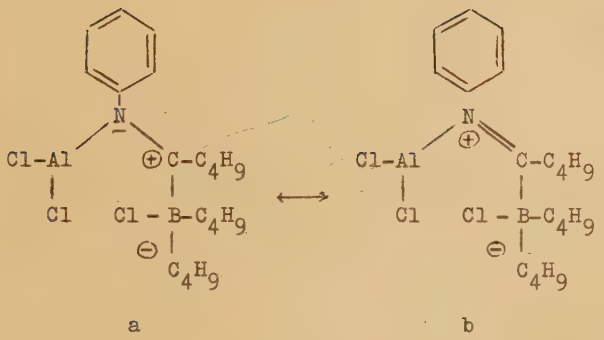
Das zweite Abbauprodukt Di-n-butylketon entsteht bei der Oxydation einer $(C_4H_9)_2C<$-Gruppe und ist der Beweis für diese Anordnung im Molekül XIX A (vgl.S.42). Da diese Gruppe in XVIII A sicher nicht enthalten ist, muß sie während der Reaktion mit Aluminiumchlorid oder bei der Oxydation mit Perhydrol entstanden sein. Denkbar wäre eine katalytische Umlagerung von XVIII A in XIX A mit anschließendem Abbau. Dieser Annahme steht jedoch die Beobachtung entgegen, daß sich XIX A mit Aluminiumchlorid viel langsamer als XVIII A und zu einem anderen Reaktionsprodukt umsetzt (vgl.S.41).

Als ersten Reaktionsschritt nehmen wir die Bildung eines π-Komplexes an, der dadurch entsteht, daß das Aluminium im Aluminiumchlorid mit seiner Elektronenlücke am konjugierten Elektronensystem des Aromaten und der CN-Doppelbindung anteilig wird. Die intensive Violettfärbung käme dann einer "charge-transfer"-Absorption zu, wie sie bei solchen Komplexen häufiger auftritt[26]. Für diese Annahme spricht auch das Ausbleiben der Färbung bei der Reaktion der N-Cyclohexylverbindung XVIII C.

Der weitere Reaktionsverlauf ist ungeklärt. Das Experiment erlaubt nur die allgemeine Aussage, daß der Ring durch das Aluminiumchlorid gespalten wird und danach durch Umlagerung eine $(C_4H_9)_2C<$-Gruppe entsteht. Erst die Frage, wie denn Spaltung und Umlagerung möglich wären, führt uns zu einer einfachen Erklärung für die Bildung der isolierten Stoffe.

Ein Angriff auf das Ringskelett scheint aus dem π-Komplex heraus möglich zu sein, indem die Borazanbindung durch den Elektronenzug des Aluminiumchlorids gelöst wird. Die beiden Bruchstücke sind durch Resonanz stabilisiert.

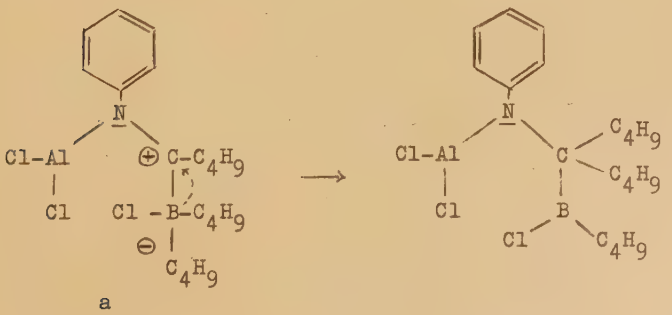




a b

In diesem Reaktionsmechanismus liegt vielleicht auch die Erklärung dafür, daß nur Aluminiumchlorid und nicht auch die anderen von uns eingesetzten Lewissäuren reagieren. Der erfolglose Versuch, die Basizität der Verbindung XVIII A mit Perchlorsäure (in Eisessig) und Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat (in Methylenchlorid) zu fixieren, zeigt, daß die Elektronenaffinität der Lewissäure für das Zustandekommen der Reaktion nicht allein entscheidend ist. Nach unserem Reaktionsmechanismus sind Größenverhältnisse und Polarisierbarkeit der Lewissäure ebenso wichtige Faktoren.

Die Beteiligung der mesomeren Grenzform a erlaubt schließlich die Umlagerung in das Endprodukt, aus dem durch Oxydation Di-n-butylketon und Anilin entstehen.



a

c) Die Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Durch Luftsauerstoff werden die drei 2,5-Dibora-dihydropyrazinderivate XVIII A-C nicht verändert. Die Verbindung XVIII A ist außerdem gegen konzentrierte Salpetersäure und alkalisches Perhydrol bei höherer Temperatur und gegen Kaliumpermanganat in Aceton beständig. Während Ozon bei -70° völlig unwirksam ist, werden bei Raumtemperatur langsam nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte gebildet.

Durch Oxydation mit Chromyltrichloracetat[27] in Tetrachlorkohlenstoff ist schon unter Raumtemperatur ein glatter Abbau möglich. Aus XVIII A wurden neben Di-n-butylketon (43%) etwas Trichloressigsäure-n-butylester sowie geringe Mengen von Butter- und n-Valeriansäure isoliert.

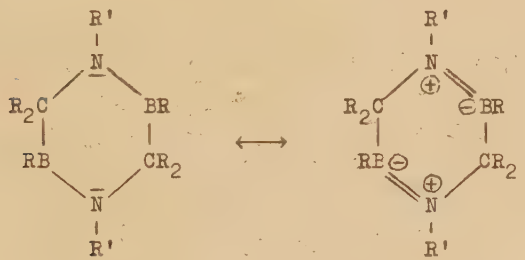
Wie beim Aluminiumchloridabbau von XVIII A ist die Bildung von Di-n-butylketon nur mit einer Umlagerung während der Reaktion zu erklären. Über den Reaktionsmechanismus ist kaum etwas zu sagen, da schon die Zwischenstufen einfacherer Oxydationsreaktionen mit Chromylverbindungen völlig ungeklärt sind. Wahrscheinlich bildet sich wie bei der Etardreaktion[27] zuerst ein π-Komplex aus XVIII A und Chromyltrichloracetat, der - ähnlich dem Primärkomplex des Aluminiumchloridabbaus - in umgelagerte Bruchstücke zerfällt.

Butter- und n-Valeriansäure wurden auch beim Chromyltrichloracetatabbau der thermisch umgelagerten Verbindung XIX A isoliert. Wir nehmen an, daß die beiden Säuren durch Oxydation von bereits gebildetem Di-n-butylketon entstehen.

6.) Die Darstellung der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XIX

Die thermische Umlagerung XVIII → XIX (vgl.S.16) beginnt zwar schon bei Temperaturen um 100° - in siedendem Eisessig sind nach 20 Minuten etwa 30% von XVIII A umgelagert - doch wird ein vollständiger Umsatz am besten durch 1 1/2-stündiges Erhitzen auf 200° erreicht. Etwas Substanz wird dabei zu einer braunen, übelriechenden Flüssigkeit zersetzt.

Die Struktur der umgelagerten Verbindungen ist in zwei mesomeren Grenzformen anzugeben:



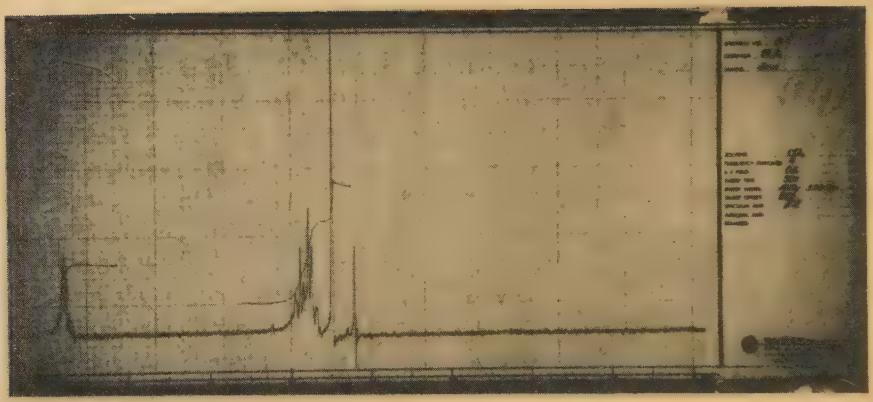
a ⟷ b

XIX

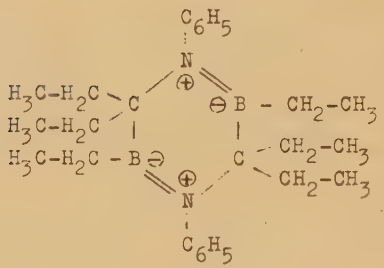
XIX A: R = n-C_4H_9, R' = C_6H_5
B: R = C_2H_5, R' = C_6H_5
C: R = n-C_4H_9, R' = C_6H_{11} (Cyclohexyl)

7.) Die Struktur der Bor-Stickstoff-Heterocyclen XIX

Beweise für die vorgeschlagene Struktur liefern neben dem chemischen Abbau die spektroskopischen Methoden.



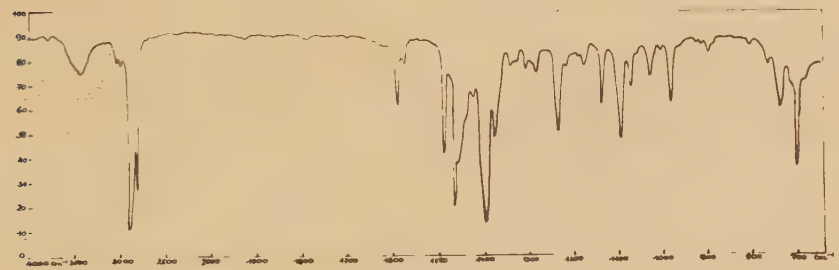
Das NMR-Spektrum von XIX B in Tetrachlorkohlenstoff zeigt bei τ = 9.43 ein scharfes Signal von 9.8 Protonen, das auch bei größter Meßempfindlichkeit nicht aufgelöst wird. Es handelt sich dabei um die 10 Protonen der beiden Äthylgruppen am Bor, die durch das π-Elektronenpaar der BN-Doppelbindung so abgeschirmt sind, daß sie bei der gleichen, hohen Feldstärke erscheinen. (Bei der n-Butylverbindung XVIII A befinden sich die Methylgruppen der am Bor gebundenen Butylreste außerhalb der Einflußsphäre der BN-Doppelbindungen; erwartungsgemäß erscheinen im NMR-Spektrum nur die vier Methylenprotonen neben dem Boratom bei τ= 9.5.)



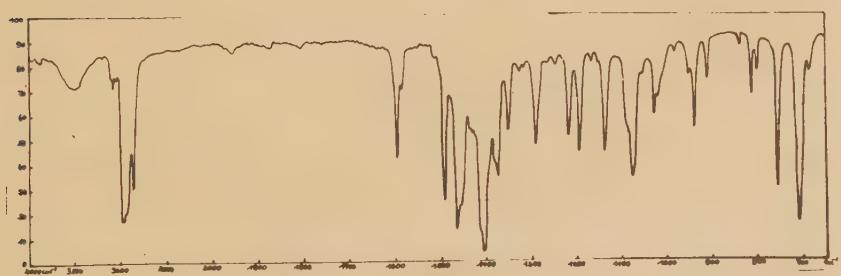
XIX B

Bei weiteren 20.6 aliphatischen Protonen (berechnet 20) zwischen τ = 9.1 und 8.4 sind die Signale durch höhere Spin-Spin-Kopplung verzerrt. Trotzdem erkennt man bei τ = 9.0 in normaler Lage das Triplett der Methylprotonen, bei τ = 8.6 das Quartett der Methylenprotonen. Bei τ = 3 schließen sich noch 9.6 (berechnet 10) aromatische Protonen an.

Vergleicht man die IR-Spektren der N-Phenylverbindungen im Bereich von 4000 bis 1350 cm^{-1} vor und nach der Umlagerung (XVIII A und B S.21 XIX A und B unten), so stellt man fest, daß die Absorption der $\geq C=\overset{+}{N}<$-Gruppe nach der Umlagerung fehlt und dafür eine sehr starke Bande bei 1400 cm^{-1} neu entstanden ist. Die übrigen Banden sind - von der Intensität abgesehen - nach der Umlagerung unverändert; ihre Zuordnung bereitet keine Schwierigkeiten. Die beiden Banden bei 1603 und 1495 cm^{-1} kommen aromatischen Skelettschwingungen zu, bei 1460 cm^{-1} erscheinen CH-Deformationsschwingungen.

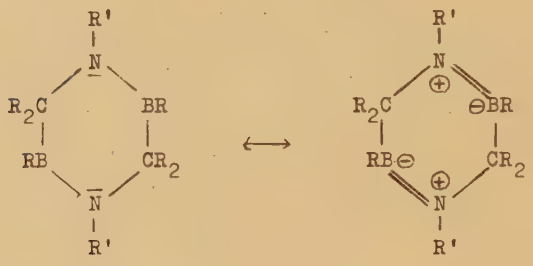


XIX A R = $n\text{-}C_4H_9$, R' = C_6H_5



XIX B R = C_2H_5, R' = C_6H_5

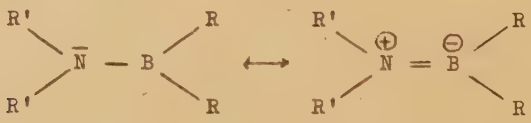
Das Ringsystem XIX ist ein zweifaches Aminoboran, dessen BN-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter haben.



a XIX b

Im spannungsarmen Sechsring haben diese BN-Bindungen eine ähnliche Festigkeit wie in einem offenkettigen Aminoboran mit vergleichbaren Substituenten, so daß für XIX die Lage und Intensität der BN-Banden im infraroten Spektralbereich aus einem umfangreichen Vergleichsmaterial spektroskopierter Aminoborane vorausgesagt werden kann.

Die BN-Frequenzen einiger Aminoborane sind in der folgenden Tabelle angegeben[28)]



a b

XXIV

XXIV

	R'(N)	R(B)	cm^{-1}
A	$2C_6H_5$	$2C_6H_5$	1372
B	C_6H_5, CH_3	C_6H_5, CH_3	1381
C	C_6H_5, C_2H_5	C_6H_5, C_2H_5	1383
D	C_6H_5, CH_3	CH_3, CH_3	1388
E	$2C_2H_5$	$2C_2H_5$	1490
F	$2CH_3$	$2CH_3$	1530

Bei den N-Phenylverbindungen A-D ist die mesomere Grenzform XXIV a mit einer polaren Einfachbindung wegen der Konjukation des π-Elektronenpaars mit dem Aromaten begünstigt. Dies kommt in den niedrigen Wellenzahlen der IR-Banden zum Ausdruck; gleichzeitig äußert sich der polare Charakter der Bindung in einer hohen Absorptionsintensität[25].

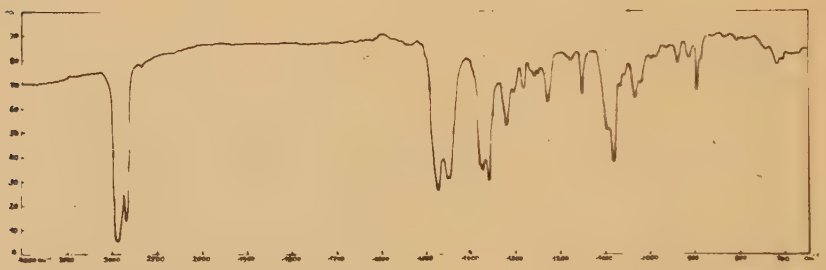
Der Vergleich der Verbindungen B und C zeigt, daß bei einer N-Phenylverbindung der Austausch der Methylgruppen an Bor und Stickstoff gegen einen größeren Alkylrest eine kleine Erhöhung der Wellenzahl verursacht. Für unsere Verbindungen XIX A und B mit

R'(N)	R(B)
$C_6H_5, C(C_4H_9)_2$	$C_4H_9, C(C_4H_9)_2$
$C_6H_5, C(C_2H_5)_2$	$C_2H_5, C(C_2H_5)_2$

ergibt sich dann eine BN-Frequenz > 1390 cm^3.

Bei 1400 cm^{-1} ist in den Spektren von XIX A und B tatsächlich eine sehr starke Absorption festzustellen; nunmehr einer BN-Schwingung zugeordnet, beweist sie ein wichtiges Strukturelement der Verbindungen XIX, die Aminoborangruppierung.

Aus der Tabelle ist auch zu entnehmen, daß die BN-Absorption eines Aminoborans mit vier größeren Alkylresten - also auch der N-Cyclohexylverbindung XIX C - zwischen 1390 und 1490 cm^{-1} liegen muß. Das Spektrum von XIX C hat in diesem Bereich nur zwei Banden, von denen die eine bei 1450 cm^{-1} sicher einer CH-Deformationsschwingung zukommt, da sie schon vor der Umlagerung im Spektrum von XVIII C an der gleichen Stelle lag. Die andere Bande bei 1471 cm^{-1} ist dann der BN-Schwingung zuzuordnen.



XIX C (R' = n-Cyclohexyl, R = n-C_4H_9)

Bei Aminoboranen mit vier Alkylresten sind die Ladungen zwischen Bor und Stickstoff so ausgeglichen, daß in den physikalischen Konstanten große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Äthylenderivaten besteht

$(CH_3)_2\overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{B}(CH_3)_2$ Sdp. 80-85°

$(CH_3)_2C = C(CH_3)_2$ Sdp. 73°

$(C_2H_5)_2\overset{\oplus}{N} = \overset{\ominus}{B}(CH_3)_2$ Sdp. 123°

$(C_2H_5)_2C = C(C_2H_5)_2$ Sdp. 117°

Diese Symmetrie der Ladungen kommt dadurch zustande, daß der Ladungsgewinn des Boratoms bei der Bildung der koordinativen π-Bindung durch eine Polarisierung beider Bindungen in Richtung des elektronegativeren Stickstoffatoms wieder kompensiert wird. Die Ladungssymbole haben also rein formalen Charakter (vgl. die Bemerkungen über das negative Symbol an vierbindigem Bor S. 8).

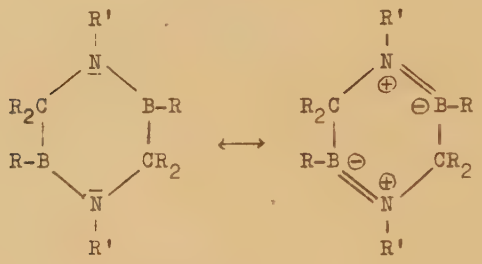
Das Überwiegen der mesomeren Grenzform XXIV b kommt auch in der kurzwelligen IR-Absorption der BN-Gruppe zum Ausdruck (S.37); außerdem äußert sich der unpolare Charakter der Bindung in einer geringeren Intensität dieser Absorption[25].

Entsprechend findet man auch bei der unpolaren BN-Gruppe der N-Cyclohexylverbindung XIX C eine wesentlich geringere Absorptionsintensität als bei den polaren BN-Gruppen der N-Phenylverbindungen XIX A und B.

Das UV-Spektrum der N-Cyclohexylverbindung XIX C (S.26) zeigt bei Wellenlängen > 200mμ keine Absorption, da die BN-Doppelbindung erst unter 200mμ angeregt wird.

8.) Beschreibung der Verbindungen XIX (A-C)

a) Verschiedenes



a XIX b

Das Ringsystem XIX ist am einfachsten nach der Grenzform XIX a als 2,5-Dibora-piperazin zu bezeichnen, wenn auch in manchen Fällen die anders zu benennende Grenzform XIX b bevorzugt ist.

Schmelzpunkte der Verbindungen XIX A-C

XIX	A	R = n-C_4H_9, R = C_6H_5	168-169°*
	B	R = C_2H_5, R'= C_6H_5	204°
	C	R = n-C_4H_9, R'= C_6H_{11}	144°

* im zugeschmolzenen Rohr

Alle drei Verbindungen sind farblose, gut kristallisierende Körper, die sich sublimieren lassen und in polaren Lösungsmitteln noch etwas schwerer als ihre Vorgänger XVIII löslich sind. Am wenigsten löst sich die N-Cyclohexylverbindung XIX C - offenbar deshalb, weil ihre BN-Bindungen mit dem höchsten Doppelbindungsanteil sehr unpolar sind (vgl. IR-Spektrum) und auch andere polare Gruppen im Molekül fehlen.

Durch die thermische Umlagerung wird die Reaktionsfähigkeit des Bor-Stickstoff-Ringsystems kaum verändert. Auch XIX A widersetzt sich einer Hydrolyse durch Kochen mit wäßrigen Säuren und Laugen und alle drei Verbindungen XIX A-C sind völlig luftbeständig.

b) Die Reaktion mit Aluminiumchlorid

Wasserfreies Aluminiumchlorid färbt sich in einer Lösung von XIX A in absolutem Petroläther nach mehreren Stunden schwach grün und in einigen Tagen intensiv dunkelblau. Da die gelöste Substanz vom Aluminiumchlorid gebunden wird, ist das Ende der Reaktion erreicht, wenn eine Probe der Lösung ohne Rückstand verdunstet. Im Gegensatz zur Violettfärbung beim Aluminiumchloridabbau von XVIII A ist die blaue Farbe unter Luftausschluß beständig und wird erst beim Zersetzen mit Wasser wieder zerstört. Die Aufarbeitung liefert einen farblosen, gut kristallisierten Stoff vom Schmelzpunkt 132-133°, dessen Struktur noch ungeklärt ist. Die Elementaranalyse und das IR-Spektrum lassen ein Isomeres von XIX A vermuten.

c) Die Einwirkung von Oxydationsmitteln

Ein Abbau von XIX A gelingt mit Oxydationsmitteln. Während Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und alkalischem Perhydrol ohne Wirkung ist, zerstören Perjodsäure und Chromtrioxid in siedendem Eisessig unter Bildung aufschlußreicher Abbauprodukte.

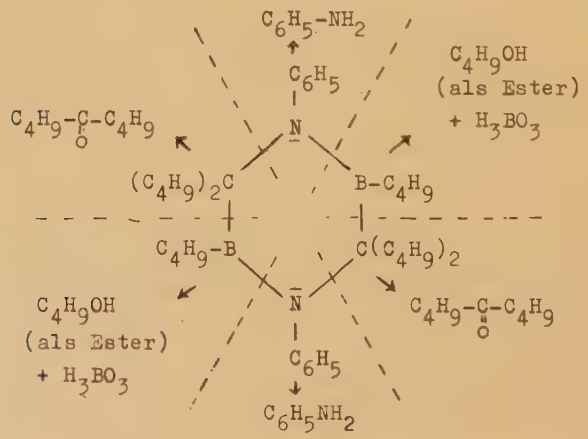
Mit Perjodsäure erhält man eine kleine Menge n-Butylacetat, das durch gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Vergleich identifiziert wurde. Die Bildung der Butoxygruppe beweist, daß wenigstens eine von den ursprünglich drei Butylgruppen am Bor verblieben sein muß.

Beim Abbau mit Chromtrioxid erhält man Di-n-butylketon, dessen Identität durch dünnschicht- und gaschromatographischen Vergleich gesichert wurde. Es entsteht durch Oxydation einer $(C_4H_9)_2C<$-Gruppe und beweist die Wanderung zweier Butylgruppen von Bor an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Isonitrilgruppe.

Ein sehr schonender Abbau gelingt schon unter Raumtemperatur mit Chromyltrichloracetat. Wir konnten in 55%iger Ausbeute Di-n-butylketon isolieren und durch dünnschicht- und gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat beweisen. Der Schmelzpunkt des 2,4-Dinitrophenylhydrazons lag bei 39° (Literatur 40°), der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Als weitere Abbauprodukte erhielten wir reichlich Anilin und etwas Trichloressigsäure-n-butylester. Der Ester wurde gaschromatographisch identifiziert, das Anilin durch die Isonitrilreaktion und den IR-spektroskopischen Vergleich des Hydrochlorids mit einem Vergleichspräparat.

Mit diesen drei Bruchstücken ist die Struktur von XIX A auch durch chemischen Abbau bewiesen



Unter den Abbauprodukten war auch eine kleine Menge von Butter- und n-Valeriansäure. Wir nehmen an, daß dieses Säurepaar durch Oxydation von bereits gebildetem Di-n-butylketon entsteht.

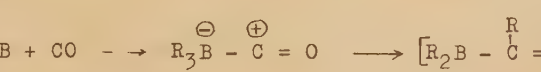
9.) Borsäureester und Isonitrile

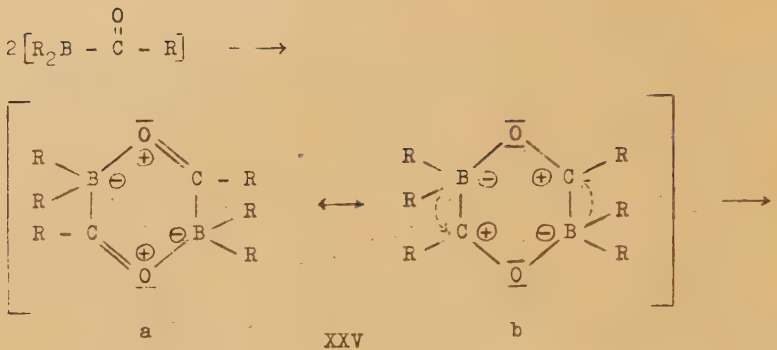
Um zu prüfen, ob Borsäureester in gleicher Weise wie Boralkyle mit Isonitrilen reagieren, wurden Borsäure-tri-n-butylester und Phenylisonitril ohne Lösungsmittel 2 Stdn. auf 80° erhitzt und danach einige Wochen stehengelassen. Dabei trat keine Reaktion ein, so daß die beiden Stoffe durch Destillation zum größten Teil wieder isoliert werden konnten.

Das Ausbleiben einer Reaktion ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die durch Rückkoordination eingeschränkte Lewisacidität des Boresters zur Adduktbildung nicht mehr ausreicht.

10.) Die Reaktion von Boralkylen mit Kohlenmonoxyd

Von anderen Voraussetzungen ausgehend hat 1962 M.E.D. Hillman Boralkyle mit Kohlenmonoxyd umgesetzt und dabei neben Boroxolderivaten 2,5-Dibora-1,4-dioxane XXVI erhalten. Diese entsprechen unseren 2,5-Dibora-piperazinen; ihre Bildung geht wahrscheinlich über analoge Zwischenstufen[29]:





a XXV b

XXVI

Das Zwischenprodukt XXV ist im Gegensatz zu unserem Ringsystem XVIII bei Raumtemperatur instabil, da durch die geringe Basizität des Sauerstoffs die reaktionsfähige Form XXV b bevorzugt ist.

Eine frühere Veröffentlichung W. Reppes über diese Reaktion aus dem Jahre 1960 enthält keine Angaben über die Struktur der Reaktionsprodukte[30].

Die Darstellung und Strukturaufklärung unserer Ringsysteme XVIII und XIX waren im wesentlichen abgeschlossen, bevor wir von diesen Arbeiten erfuhren. Die Angaben M.E.D. Hillmans sind deshalb als Bestätigung unserer Ergebnisse zu werten.

Anhang

Bei dem Versuch, aus Tetraalkylboraten durch α-Eliminierung eines Hydridions ein inverses Ylid zu erhalten, war stets eine Alkylgruppe vom Boratom an die Stelle des abgespaltenen Hydridions gewandert (vgl. S. 6). Da es zweifelhaft war, ob sich eine Alkoxygruppe in der gleichen Weise umlagert, haben wir Natriumtrimethoxybenzylborat $Na\left[B(OCH_3)_3CH_2\text{-}C_6H_5\right]$ mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat umgesetzt.

Die Hoffnung, auf diese Weise ein Borylid darstellen zu können, wurde jedoch nicht erfüllt. Die Bildung von Methyläthyläther (20%) anstelle von Äthan zeigt, daß ein ganzer Methoxylrest aus dem Komplex abgespalten wird.

$$Na\left[B(OCH_3)_3CH_2\text{-}C_6H_5\right] + \left[(C_2H_5)_3O\right]BF_4 \longrightarrow$$

$$NaBF_4 + C_2H_5^{\oplus}\left[B(OCH_3)_3CH_2\text{-}C_6H_5\right]^{\ominus} + (C_2H_5)_2O \longrightarrow$$

$$CH_3OC_2H_5 + B(OCH_3)_2CH_2\text{-}C_6H_5$$

Das Natriumtetrafluoroborat wurde in der theoretischen Menge Diäthyläther zu 76% isoliert. Aus dem entstandenen Benzylborsäure-dimethylester bilden sich bei der Protonolyse durch Erhitzen mit wasserfreier Propionsäure in Diglyme Toluol (22%) und Propionsäuremethylester (32%). Der Verbleib der übrigen Substanz ist ungeklärt; aus dem harzigen Destillationsrückstand der Protonolyse waren keine definierten Stoffe mehr zu gewinnen.

Den noch unbekannten Komplex Natriumtrimethoxybenzylborat haben wir aus Natrium, Benzylchlorid und Borsäuretrimethylester in Äther dargestellt[31]. Er ist darin löslich und

wird durch Petroläther als ein Öl abgeschieden, das beim Auswaschen mit weiterem Petroläther kristallisiert.

$$2Na + C_6H_5\text{-}CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2Na + NaCl$$

$$C_6H_5\text{-}CH_2Na + B(OCH_3)_3 \longrightarrow Na\left[B(OCH_3)_3CH_2\text{-}C_6H_5\right]$$

Die Analyse des Alkali- und Borgehaltes bestätigte die angegebene Zusammensetzung.

Unter Luftausschluß ist der farblose Komplex haltbar, bei Luftzutritt färbt er sich nach kurzer Zeit braun und zerfließt. Dabei tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

Experimenteller Teil

1.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor mit Phenylisonitril

Apparatur: 3-Halskolben (500 ml), Tropftrichter mit Gasausgleich (100 ml), Rührer und Rückflußkühler; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

Zu 45 g (0.25 Mol) Tri-n-butyl-bor[32] in 100 ml trockenem Äther werden in 15 Minuten 26 g (0.25 Mol) frisch bereitetes Phenylisonitril[33] getropft. Unter heftigem Sieden des Äthers färbt sich das Reaktionsgemisch langsam braun. Wenn das Isonitril zugegeben ist, wird noch 1 Std. unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen.

Danach zieht man den größten Teil des Lösungsmittels bei wenig erhöhter Temperatur an der Wasserstrahlpumpe ab und gibt zum teilweise kristallisierenden Rückstand 50 ml Methanol. Nach kurzem Stehen kann man die reichlich gebildeten Kristalle absaugen und erhält nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton ein analysenreines Produkt. XVIII A. Schmp. 125°.

Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren

41 g (58%) Schmp. 123-124°.

(Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert)

Analyse:

$C_{38}H_{64}B_2N_2$ (570.59)

Einwaage 4.851 mg, 14.168 mg CO_2, 4.854 mg H_2O
C ber. 79.99% gef. 79.71%
H ber. 11.31% gef. 11.20%

Einwaage 6.525 mg, 0.291 cm^3 N_2, p=727 mm, t = 24°
N ber. 4.91% gef. 4.90%

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

Bestimmung der kryoskopischen Konstanten von Benzol mit analysenreinem o-Toluyltetrachlorphthalimid vom Molekulargewicht 375.0:

Einwaage 393.6 mg, $\Delta T = 0.260^{\circ}$, 25 ml Benzol,
$d_{\text{Benzol, } 20^{\circ}} = 0.879$

$$E_{\text{Benzol}} = \frac{375.0 \times 25 \times 0.879 \times 0.260}{393.6 \times 1000} = 5.44$$

Molekulargewichtsbestimmung:

$C_{38}H_{64}B_2N_2$ (570.59)

Einwaage 415.8 mg, $\Delta T = 0.185^{\circ}$, 25 ml Benzol

$$MG = \frac{5.44 \times 415.8 \times 1000}{0.879 \times 25 \times 0.185} = 556.7$$

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Camphen:

Einwaage 10.2 mg, Einwaage d. Camphens 107.5 mg
$\Delta T = 5.3^{\circ}$ $E_{\text{Camphen}} = 31.08$

$$MG = \frac{31.08 \times 10.2 \times 1000}{107.5 \times 5.3} = 556.4$$

2.) Die Reaktion von Tri-äthyl-bor und Phenylisonitril

Apparatur und Versuchsführung außer der Verwendung eines kleineren 3-Halskolbens (250 ml) wie im vorigen Versuch.

Angewandte Mengen: 8.5 g (0.087 Mol) Tri-äthyl-bor[34)]
9 g (0.087 Mol) Phenylisonitril[33)]
je 50 ml Äther und Methanol

Das Boralkyl wurde aus dem Vorratsbehälter durch einen Kunststoffschlauch in den Tropftrichter gedrückt, da es wegen seines hohen Dampfdruckes nicht pipettiert werden kann.

Das Reaktionsprodukt ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton analysenrein. XVIII B. Schmp. 143-144°. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren 6.8 g (39%).

Da die thermische Umlagerung schon unterhalb der Schmelztemperatur beginnt, muß der Kofler-Heiztisch zur genauen Bestimmung des Schmelzpunktes auf 130° vorgewärmt werden. Erhitzt man die Substanz langsam auf diese Temperatur, so stellt man bei 144° nur ein Erweichen fest. Bei höherer Temperatur bilden sich dann Kristalle des Umlagerungsproduktes XIX B, welches erst bei 203° schmilzt.

Analyse:

$C_{26}H_{40}B_2N_2$ (402.27)

Einwaage 4.934 mg, 14.062 mg CO_2, 4.422 mg H_2O

C ber. 77.67% gef. 77.78%

H ber. 10.03% gef. 10.03%

Einwaage 6.140 mg, 0.384 ml N_2, p = 736 mm Hg, t = 22°

N ber. 6.96% gef. 7.01%

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol.

$C_{26}H_{40}B_2N_2$ (402.27)

Einwaage 389.5 mg, ΔT = 0.25°, 25 ml Benzol

$$MG = \frac{5.44 \times 389.5 \times 1000}{25 \times 0.879 \times 0.25} = 385.9$$

Einwaage 367.0 mg, ΔT = 0.23°, 25 ml Benzol

$$MG = \frac{5.44 \times 367.0 \times 1000}{25 \times 0.879 \times 0.23} = 395.3$$

3.) Die Reaktion von Tri-n-butyl-bor und Cyclohexylisonitril

Apparatur und Durchführung wie bei den vorigen Versuchen.

Angewandte Mengen: 37 g (0.2 Mol) Tri-n-butyl-bor[32],
21.5 g (0.2 Mol) Cyclohexylisonitril[35],
100 ml Äther

Der braune, ölige Reaktionsrückstand war durch Versetzen mit Methanol nicht zur Kristallisation zu bringen. Es bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere durch 100 ml Aceton ersetzt wurde. Erst nach längerem Stehen schied die untere, ölige Phase Kristalle aus, die abgesaugt und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt wurden. XVIII C. Ausbeute 1.5 g (2.6%) Schmp.129 -131°.

Das restliche Öl wurde am Rotationsverdampfer bei 60° vom Lösungsmittel befreit. Durch Filtration über eine Säule mit basischem Al_2O_3 Woelm Akt. I ließen sich aus einer in Benzol gelösten Probe die gefärbten Verunreinigungen entfernen, so daß nach Eindampfen des Eluats ein fast farbloses Öl zurückblieb. Alle Versuche, daraus Kristalle zu gewinnen, blieben jedoch ohne Erfolg.

Analyse der isolierten Substanz:

$C_{38}H_{76}B_2N_2$ (582.69)

Einwaage 4.257 mg, 12.186 mg CO_2, 4.962 mg H_2O
C ber. 78.33% gef. 78.12%
H ber. 13.04% gef. 13.15%

Einwaage 8.573 mg, 0.354 ml N_2, p = 735 mm Hg, t = 25°
N ber. 4.81% gef. 4.57%

4.) Oxydationsversuch von XVIII A mit alkalischem Perhydrol[36)]

Zu einer Mischung aus 2 g XVIII A in 15 ml Tetrahydrofuran und 2 g Natriumhydroxid in wenig Wasser wurden im Verlauf von 10 Stdn. unter Rühren und Erhitzen zum Rückfluß 30 g Perhydrol (30%) getropft. Die Substanz blieb dabei unverändert und ließ sich durch Extrahieren mit Äther quantitativ zurückgewinnen.

5.) Die Reaktion von XVIII A mit Aluminiumchlorid in Petroläther

4.7 g (0.0082 Mol) XVIII A werden mit 15 g $AlCl_3$ in 150 ml absolutem Petroläther (Sdp. 45-65°) in einem gut verschlossenen Kolben einige Zeit kräftig geschüttelt und dann stehen gelassen. Die anfangs auftretende Violettfärbung verblaßt bald wieder; das $AlCl_3$ verwandelt sich in eine braune Schmiere. Nach zwei Tagen werden weitere 7 g $AlCl_3$ zugegeben. Die erneute Färbung der Lösung zeigt, daß die Substanz XVIII A noch nicht ganz verbraucht war.

Das Reaktionsgemisch bleibt wiederum zwei Tage stehen. Dann zersetzt man unter Eiskühlung mit 70 ml Wasser, gibt konzentrierte Natronlauge zu, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid vollständig gelöst ist und entfernt schließlich den Petroläther bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer.

Der Rückstand wird in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und in einem 3-Halskolben (250 ml) mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler durch Zutropfen von 10 ml Perhydrol oxydiert[36)]. Wenn die Selbsterwärmung nachläßt, erhitzt man noch 3/4 Stdn. zum Sieden; dann wird ausgeäthert und der ätherische Auszug über Na_2SO_4 getrocknet.

Nachdem die Lösungsmittel über eine gute Kolonne abgetrennt sind, wird in einer kleinen Apparatur destilliert. Nach wenig Vorlauf erhält man zwei Fraktionen: $Sdp._{14}$ 65 -95° (1 g) und $Sdp._{14}$ 120-135° (0.8 g).

Das IR-Spektrum der niedrigsiedenden Fraktion läßt Anilin und ein aliphatisches Keton vermuten. Durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G. Merck, Benzol: Cyclohexan 1:1, Sprühreagenz 0.4% DNP/2nHCl) mit einem Vergleichspräparat wird Di-n-butylketon bewiesen.

Die gaschromatographische Analyse (1 m und 2 m Silikonöl auf Kieselgur Merck, He, 160°) zeigt, daß die tiefer siedende Fraktion aus 60% Di-n-butylketon und 35% Anilin, die höher siedende aus 26% Di-butylketon, 16% Anilin und 47% einer nicht identifizierten Substanz besteht. Die Gesamtausbeute an Anilin beträgt 31%, die an Di-n-butylketon 35%.

Wird der Rückstand der Destillation im Wasserstrahlvakuum an der Ölpumpe weiterdestilliert, so gehen bei 140-160°/ 0.6 mm noch 0.4 g einer öligen Flüssigkeit über. Rückstand 1.6 g borhaltiges Harz.

Die Flüssigkeit ist ketonfrei, wie das Fehlen der Carbonylbande im IR-Spektrum beweist. Eine starke IR-Absorption bei 1653 cm^{-1} läßt eine CN-Doppelbindung vermuten; außerdem findet man schwach die charakteristischen Banden des Anilins.

Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung scheidet sich ein rotes, nicht kristallisierendes Öl ab, das in der Hauptsache aus dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Di-n-butylketons (Schmp. 39°) besteht. Dies zeigt der dünnschichtchromatographische Vergleich mit einem authentischen Präparat (Kieselgel G Merck, Cyclohexan - Benzol 1:1). Erhitzt man das Destillat einige Zeit mit Salzsäure, so läßt sich durch Extrahieren mit Äther eine Flüssigkeit gewinnen, die nach dem IR-Spektrum zum Teil aus Di-n-butylketon besteht.

Aus diesen Versuchen ziehen wir den Schluß, daß beim Abbau mit $AlCl_3$ das Anil des Di-n-butylketons entstanden ist. Saure Hydrolyse setzt daraus das Keton frei.

6.) Der Abbau von XVIII A mit Chromyltrichloracetat

Apparatur: 3-Halskolben (1 l), Rührer, Tropftrichter mit Gasausgleich, Aceton-Trockeneis-Kältebad, als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

Zu einer auf -15° gekühlten Lösung von 4.5 g (0.0079 Mol) XVIII A in 80 ml absolutem CCl_4 tropft man unter Rühren in 2 Stdn. 400 ml einer 0.25 m Lösung von Chromyltrichloracetat in CCl_4[27] und läßt dabei die Temperatur nicht über -10° ansteigen. Das tief dunkelbraun gefärbte Reaktionsgemisch bleibt bei Raumtemperatur über Nacht stehen; dann gibt man zu der inzwischen schmutzig-grau gefärbten Lösung 15 g wasserfreie Oxalsäure, rührt noch eine weitere Stunde und zersetzt schließlich durch Einleiten von Wasserdampf. Die flüchtigen Reaktionsprodukte und der Tetrachlorkohlenstoff werden durch Wasserdampfdestillation in eine Vorlage getrieben; dabei färbt sich der Kolbeninhalt durch Bildung von Chrom-III-salzen und durch Verharzung schwarzviolett.
Sind etwa 1,5 l Wasser übergegangen, dann wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige nach Versetzen mit reichlich NaCl mehrfach ausgeäthert. Den vereinigten Auszügen werden mit verdünnter Natronlauge die sauren Bestandteile entzogen, dann wäscht man mit wenig Wasser und trocknet über Na_2SO_4 (neutraler Auszug). Durch Ansäuern des Alkaliauszuges werden die Säuren wieder freigesetzt und in Äther aufgenommen. Nach kurzem Waschen wird auch diese Lösung über Na_2SO_4 getrocknet (saurer Auszug).

Aus dem neutralen Auszug werden die Lösungsmittel erst an einer 30 cm Spiegelkolonne mit Raschigringen und Kolonnenkopf und dann in einer kleineren Destillationsapparatur entfernt. Bei der Destillation des Rückstandes in einer Mikroapparatur geht nach einem Vorlauf Sdp.$_{60}$ -110° (140 mg) von 90-105°/35 mm die Hauptmenge über (880 mg). Ein kleiner Nachlauf siedet bis 90°/12 mm (80 mg).

Die gaschromatographische Analyse (1 m Silikonöl auf Kieselgur-Merck H_2, 150°) zeigt, daß die Hauptfraktion aus ziemlich reinem Di-n-butylketon besteht, während im Vorlauf etwa 50% Lösungsmittel und im Nachlauf 30% Trichloressigsäure-n-butylester neben dem Keton enthalten sind.

Die Gesamtausbeute an Di-n-butylketon beträgt 43%, die Esterausbeute 2%.

Das Di-n-butylketon wurde auch dünnschichtchromatographisch identifiziert (Kieselgel G Merck, Cyclohexan-Benzol 1:1, Sprühreagenz 0.4% DNP/2n HCl).

Aus dem sauren Auszug wird an einer wirksamen Kolonne die Hauptmenge des Äthers entfernt und mit einer ätherischen Diazomethanlösung bis zum Bestehenbleiben der gelben Farbe versetzt. Nach Stehen über Nacht wird der Äther vorsichtig abgezogen und der Rückstand der gaschromatographischen Analyse unterworfen (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur-Merck, H_2, 130°). Neben Trichloressigsäuremethylester sind kleine Mengen Butter- und n-Valeriansäuremethylester nachweisbar.

7.) Die thermische Umlagerung XVIII → XIX

Die Substanzen XVIII A-C werden in einem verschlossenen Kölbchen 1 1/2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das mit geringen Mengen einer braunen, übelriechenden Flüssigkeit verunreinigte Reaktionsprodukt läßt sich durch Suspendieren in Methanol schon so weit reinigen, daß einmaliges Umkristallisieren aus Aceton zu einem analysenreinen Präparat führt. Ausbeute etwa 90%.

8.) Analysen: (XIX)

XIX A (aus Tri-n-butyl-bor und Phenylisonitril):
Schmp. 168-169° (wegen Sublimierens im zugeschmolzenen Rohr bestimmt)

Elementaranalyse
$C_{38}H_{64}B_2N_2$ (570.59)

Einwaage 4.383 mg, 12.834 mg CO_2, 4.349 mg H_2O
C ber. 79.99% gef. 79.91%
H ber. 11.31% gef. 11.10%

Einwaage 9.419 mg, 0.422 cm^3 N_2, p = 736 mm Hg, t = 22°
N ber. 4.91% gef. 5.02%

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol
Einwaage 418.2 mg, 25 ml Benzol
$\Delta T = 0.190°$ $E_{Benzol} = 5.44$

$$MG = \frac{5.44 \times 418.2 \times 1000}{0.879 \times 25 \times 0.190} = 545.2 \text{ (ber. 570.6)}$$

XIX B (aus Tri-äthyl-bor und Phenylisonitril) Schmp. 204°

Elementaranalyse

$C_{26}H_{40}B_2N_2$ (402.27)

Einwaage 4.380 mg, 12.509 mg CO_2, 4.013 mg H_2O

C ber. 77.67% gef. 77.94%

H ber. 10.03% gef. 10.25%

Einwaage 5.330 mg, 0.332 cm^3N_2, p = 737 mm Hg, t = 23°

N ber. 6.96% gef. 6.96%

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol

Einwaage 803.7 mg ΔT = 0.280°, 45 ml Benzol, E_{Benzol} = 5.44

$$MG = \frac{5.44 \times 803.7 \times 1000}{45 \times 0.879 \times 0.280} = 395.0 \text{ (ber. 402.3)}$$

XIX C (aus Tri-n-butyl-bor und Cyclohexylisonitril)
Schmp. 144°

Elementaranalyse

$C_{38}H_{76}B_2N_2$ (582.69)

Einwaage 3.576 mg, 10.263 mg CO_2, 4.192 mg H_2O

C ber. 78.33% gef. 78.32%

H ber. 13.04% gef. 13.12%

Einwaage 6.209 mg, 0.265 cm^3N_2, p = 723 mm Hg, t = 25°

N ber. 4.81% gef. 4.65%

9.) Die Reaktion von XIX A mit $AlCl_3$

Eine Lösung von 1.4 g XIX A in absolutem Petroläther (Sdp. 45-65°) wird mit 4 g wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt und 4 Tage unter Luftausschluß stehengelassen. Das $AlCl_3$ nimmt nach einigen Stunden eine schwachgrüne und beim längeren Stehen eine tiefblaue Färbung an, während die Lösung völlig farblos bleibt. Nach 4 Tagen wird nochmals 4 g $AlCl_3$ zugegeben und 2 weitere Tage stehengelassen. Eine Probe des Petroläthers verdunstet dann ohne Rückstand.

Die blaue Farbe verschwindet augenblicklich, wenn nun mit verdünnter Natronlauge zersetzt wird. Man gibt so viel zu, daß das ausfallende Aluminiumhydroxid wieder in Lösung geht; dann wird mit reichlich Äther aufgenommen und der organische Auszug über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen der Lösungsmittel bleibt ein teilweise kristallisierender, bräunlich gefärbter Rückstand, aus dem durch Versetzen mit etwas Methanol, Absaugen und zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton farblose Kristalle gewonnen werden. 0.7 g. Schmp. 132-133°.

Analyse:

$C_{38}H_{64}B_2N_2$ (570.59)

Einwaage 4.187 mg, 12.274 mg CO_2, 4.281 mg H_2O

C ber. 79.99% gef. 80.00%

H ber. 11.31% gef. 11.44%

Einwaage 5.877 mg, 0.245 $cm^3 N_2$, p = 750 mmHg, t = 27°

N ber. 4.91% gef. 4.68%

10.) Die Oxydation von XIX A mit Perjodsäure

2 g XIX A werden mit 5.5 g Orthoperjodsäure durch Erhitzen in 30 ml Eisessig in einem 250 ml-Kolben mit Rückflußkühler zu äußerst heftiger Reaktion gebracht. Wenn die Selbsterwärmung nachgelassen hat, wird abgekühlt, vom Rückstand (Jodsäure) abfiltriert und nach Zusatz von 150 ml Äther mit konzentrierter Natronlauge unter Eiskühlung neutralisiert. Dann trennt man die ätherische Lösung ab und äthert noch einige Male aus. Die vereinigten Auszüge werden über Na_2SO_4 getrocknet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert die Destillation eine kleine Menge n-Butylacetat, das durch IR-spektroskopischen und gaschromatographischen Vergleich (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur-Merck, 100°, He) identifiziert wird. Die Bildung von Di-n-butylketon ist unsicher.

11.) Die Oxydation von XIX A mit Chromtrioxid

In einem 250 ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 3 g XIX A, 4 g CrO_3 und 30 ml destillierter Eisessig zum Sieden erhitzt. Während der heftigen Reaktion schlägt die gelbe Farbe der Lösung nach grün um. Nach dem Abkühlen wird von 2.5 g nicht umgesetzter Substanz abfiltriert, mit 150 ml Äther versetzt und mit starker Natronlauge unter Eiskühlung neutralisiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie beim vorigen Versuch.

Bei der Destillation in einer Mikroapparatur erhält man einige Tropfen bräunliches Destillat vom $Sdp._{13}$ 70-110°. Durch das Gaschromatogramm (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur-Merck, 160°, He) und durch Dünnschichtchromatographie (Kieselgel G Merck, Benzol-Cyclohexan 4:1 und 1:1, Sprühreagenz 0.4% DNP/2n HCl) wird Di-n-butylketon bewiesen.

12.) Der Abbau von XIX A mit Chromyltrichloracetat

Apparatur und Durchführung wie beim Abbau von XVIII A S.

Angewandte Mengen: 5 g (0.0088 Mol) XIX A in 50 ml CCl_4
400 ml 0.25 m Chromyltrichloracetat
in CCl_4

Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum steigt der Siedepunkt kontinuierlich an. Wir haben in zwei Fraktionen aufgefangen: $Sdp._{14}$ 85-95° (1.11 g) und $Sdp._{14}$ 95-130° (0.84 g, gelb, wird beim Stehen braun), Rückstand 1.2 g Harz.

Die gaschromatographische Analyse (1 m Silikonöl auf Kieselgur-Merck, 155°, He) zeigt, daß neben wenig höher siedenden Verunreinigungen ein Gemisch aus Di-n-butylketon und Trichloressigsäure-n-butylester vorliegt. Die tiefer siedende Fraktion enthält neben einem Rest Lösungsmittel 82% Keton und 5% Ester, die höher siedende 57% Keton und 33% Ester. Die Gesamtausbeute an Di-n-butylketon beträgt demnach 55%, die an Ester 9%.

Aus authentischem Material wurde ein Gemisch mit der Zusammensetzung der höher siedenden Fraktion hergestellt und die IR-spektroskopische Identität mit dieser bewiesen. Das Di-n-butylketon ließ sich auch dünnschichtchromatographisch nachweisen (Rf-Vergleich mit authentischem Material auf Kieselgel G Merck, Benzol-Cyclohexan 1:1, Sprühreagenz 0.4% DNP/2n HCl).

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergab die tiefer siedende Fraktion eine Fällung, die nicht recht kristallin wurde. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon ließ sich aber durch Chromatographie über eine Säule mit Kieselgel (Merck 0.05-0.2 mm) in benzolischer Lösung und Eluieren mit Chloroform-Benzol 1:9 leicht reinigen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser war der Schmelzpunkt 39°, mit einem

authentischen Präparat von Di-n-butylketon-2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte sich keine Schmelzpunktsdepression. Auch beim dünnschichtchromatographischen Vergleich (Kieselgel Merck, Benzol:Cyclohexan 1:1) waren beide identisch.

Durch Aufarbeitung der sauren Bestandteile des Wasserdampfdestillats mit Diazomethan wird - wie beim Abbau von XVIII A - Trichloressigsäuremethylester neben etwas Buttersäure- und n-Valeriansäuremethylester gebildet. Der Nachweis erfolgt wie dort gaschromatographisch.

In einem anderen Versuch wurden 5 g (0.0088 Mol) XIX A in 50 ml CCl_4 mit 350 ml einer 0.25 m Lösung von Chromyltrichloracetat in CCl_4 oxydiert und vor der Wasserdampfdestillation eine Lösung von 42 g Natriumhydroxid und 20 g Oxalsäure · $2H_2O$ in 150 ml Wasser zugegeben. Das Wasserdampfdestillat zeigte deutlichen Geruch nach Phenylisonitril, welches offenbar aus dem Abbauprodukt Anilin, der Natronlauge und Chloroform, dem Zerfallsprodukt der Trichloressigsäure, entstanden ist.

Beim Einengen des Ätherauszuges fiel ein starker Niederschlag, der beim weiteren Erhitzen schnell verharzte. Eine entnommene Probe zeigte eine positive Halogenreaktion mit wäßriger $AgNO_3$-Lösung und völlige Identität mit dem Hydrochlorid des Anilins beim IR-spektroskopischen Vergleich. Unverständlich ist dabei die Herkunft der Salzsäure, da die Wasserdampfdestillation in stark alkalischem Milieu durchgeführt wurde. Als die Lösungsmittel abgezogen waren hatte sich fast das gesamte Phenylisonitril und die Hauptmenge des Anilinhydrochlorids als braunes Harz abgeschieden. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum erhielten wir beim $Sdp._{13}$ 78-85° 1.37 g (55%) praktisch reines Di-n-butylketon. Nachweis IR-spektroskopisch und gaschromatographisch. Nur in den letzten Tropfen des Destillats konnte mit Hilfe der charakteristischen IR-Bande bei 2250 cm^{-1} eine Spur Phenylisonitril aufgefunden werden. Rückstand etwa 1 g Harz.

Anhang - Experimenteller Teil

1.) Die Darstellung von Natriumtrimethoxybenzylborat $Na[B(OCH_3)_2CH_2-C_6H_5]$

Apparatur: 3-Halskolben (1 l), Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Gasausgleich (250 ml), als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff

Reaktionsteilnehmer:

a) 22 g (0.96 Grammatom) Natrium, unter N_2 in 250 ml heißem, absolutem Xylol durch Schütteln granuliert; dann das Xylol durch 150 ml absoluten Äther ersetzt.

b) 63 g (0.61 Mol) Borsäuretrimethylester[37], durch zweimaliges Destillieren über Natrium gereinigt, Sdp. 66-66.5°.

c) 43 g (0.34 Mol) Benzylchlorid, nach Stehen über P_2O_5 destilliert. $Sdp._{16}$ 69-70°.

Der Borsäureester wird mit 150 ml absolutem Äther in den 3-Halskolben gegeben und die Natriumsuspension durch eine Brücke aus Kunststoffschlauch hinzugefügt. Dann tropft man unter heftigem Rühren in 6 Stdn. eine Lösung des Benzylchlorids in 200 ml absolutem Äther zu; dabei färbt sich das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit intensiv blau und das Lösungsmittel gerät ins Sieden. Wenn alles zugegeben ist, wird noch weitere 5 Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt; dann fügt man 450 ml absoluten Äther zu und saugt unter Luftausschluß die gelbe Lösung über eine Tauchfritte in einen 3-Halskolben (1 l). Der Rückstand wird mit 250 ml absolutem Äther gewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Lösung vereinigt.

Darauf entfernt man die Hauptmenge des Äthers bei Raumtemperatur an der Wasserstrahlpumpe und scheidet das Reaktionsprodukt durch Versetzen mit 250 ml absolutem Petroläther (Sdp. 45-55°) als ein gelbes Öl ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgesaugt und durch 150 ml frischen Petroläther ersetzt; nach kurzem kräftigem Rühren beginnt das Öl zu kristallisieren.

Dann wird wiederum das Lösungsmittel abgesaugt und unter 150 ml frischem Petroläther 2 Tage stehengelassen. Nach Absaugen mit der Tauchfritte und Trocknen bei Raumtemperatur, erst am Wasserstrahlvakuum, dann 3 Stdn. an der Ölpumpe, erhält man schließlich 69 g farblosen Komplex (93% bezogen auf Benzylchlorid).

Analyse

Eine Probe des Komplexes wird unter Luftausschluß gewogen und mit wenig Wasser zersetzt. Den Natriumgehalt bestimmt man am besten durch Titration mit n/20 HCl gegen Bromkresolpurpur. Eine anschließende Titration der durch Mannitzugabe gebildeten Borsäure gegen Phenolphthalein scheitert jedoch daran, daß die Lösung schon vor Umschlag des Indikators durch Bromkresolpurpur blau gefärbt ist. Es wurde deshalb eine andere Probe mit n/20 HCl bis zum Umschlag von Methylorange titriert, dann 0.5 g Mannit zugegeben und die Säure durch Titration mit n/20 NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt. Durch Blindtitration im gleichen Wasservolumen bestimmte Korrekturwerte sind im unten angegebenen Verbrauch mit berücksichtigt (0.1 ml n/20 HCl bis zum Umschlag von Methylorange, 0.2 ml n/20 NaOH zwischen den Umschlagspunkten von Methylorange und Phenolphthalein).

$C_{10}H_{16}BNaO_3$ (218.1)

Einwaage 355.0 mg, 32.1 ml n/20 HCl (Bromkresolpurpur)

Na ber. 10.54% gef. 10.40%

Einwaage 204.1 mg, 19.0 ml n/20 HCl (Methylorange)
Na ber. 10.54% gef. 10.70%
19.4 ml n/20 NaOH (Phenolphthalein)
B ber. 4.96% gef. 5.14%

2.) Die Reaktion des Komplexes mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat .

Apparatur: 3-Halskolben mit 52.5 g (0.241 Mol) Komplex (siehe Darstellung)
Tropftrichter mit Gasausgleich (250 ml), Rührer, Rückflußkühler, Gasableitung in eine Kühlfalle (Aceton Trockeneis)

49 g (0.26 Mol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat[38] werden in 130 ml absolutem Methylenchlorid gelöst und in 3/4 Stdn. zu der Suspension des Komplexes in 150 ml absolutem Methylenchlorid getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich schwach, eine Gasentwicklung ist nicht festzustellen. Nach der Zugabe wird noch 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, dann saugt man die Lösung über eine Tauchfritte ab, spült den Rückstand mit 100 ml absolutem CH_2Cl_2 unter Luftausschluß in ein Zentrifugenglas und zentrifugiert. Nach Abgießen der Lösung wird mit 50 ml frischem CH_2Cl_2 aufgeschlämmt und nochmals zentrifugiert. Der Rückstand ist fast reines $NaBF_4$, nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum bei 50° 28 g (theor. 26.3 g).

Lösung, Waschflüssigkeit und ein geringer Kühlfalleninhalt werden vereinigt und das Methylenchlorid abdestilliert. Das Destillat wird unter Kühlung mit 50 ml konz. H_2SO_4 in zwei Portionen durchgeschüttelt und zur Entfernung von CH_2Cl_2-Resten der Säureauszug mit 30 ml n-Heptan gewaschen. Dann tropft man die Säure in 200 ml Wasser und fängt das gebildete Gas über einen Rückflußkühler in einer Kühlfalle

mit Aceton-Trockeneis auf. Um alles Gas auszutreiben, wird noch einige Zeit auf 110° erhitzt. 16.5 g Kondensat in der Kühlfalle.
Die gaschromatographische Analyse (5 m Hexaäthylenglykol auf Kieselgur Merck, RT, He) ergibt 2.9 (20%) Methyläthyläther neben 13.6 (76%) Diäthyläther.

Aufarbeitung des Destillationsrückstandes nach Abtrennen des Methylenchlorids:
Der Rückstand wird mit 90 g wasserfreier Propionsäure und 200 ml Diglyme (über $LiAlH_4$ destilliert) 5 1/2 Stdn. unter N_2 zum Sieden erhitzt[39]. Dann zersetzt man mit 200 ml Wasser, sättigt mit NaCl und äthert mehrmals aus. Die organischen Auszüge werden über $CaCl_2$ getrocknet und nach Abziehen des Äthers über eine gute Kolonne destilliert. Der Siedepunkt (bei Normaldruck) steigt von 63-162° kontinuierlich an. In drei Fraktionen sind nach der gaschromatographischen Analyse (2 m Dinonylphthalat-Kieselgur/Merck, He, 100°) folgende Stoffe enthalten:

Sdp. 63- 85°,	16 g,	60%	Propionsäuremethylester
" 85-110°,	4 g,	85%	" " " 15% Toluol
" 110-162°,	17 g,	3%	" " " 25% Toluol
			Rest Diglyme (Sdp. 162°)

Im ganzen 13.5 g (32%) Propionsäuremethylester und 4.9 g (22%) Toluol.

Beim Weiterdestillieren an der Wasserstrahlpumpe geht bei $Sdp._{19}$ 69-71° das Diglyme über; darüber erhält man bei $Sdp._{19}$ 100-117° 0.25 g einer Flüssigkeit, die nach dem IR-Spektrum vermutlich zumeist aus Propionsäurebenzylester besteht. Der Destillationsrückstand ist ein dunkles, stark borhaltiges Harz, 7.5 g.

Alle in dieser Arbeit aufgeführten IR-Spektren wurden mit Preßlingen aus etwa 2,5 mg Substanz und 1 g Kaliumbromid im Doppelstrahlmonochromator Leitz Nr. 86 aufgenommen.
Für die Überlassung dieses Gerätes danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Als UV-Spektrograph stand ein Spektrophotometer Beckman DB zur Verfügung.

Die Protonenresonanzspektren wurden mit dem Gerät A 60 der Firma Varian aufgenommen. Für die Aufnahme und Deutung sind wir den Herren Dr. H.A. Brune, Karlsruhe, und Dr. A. Mannschreck, Heidelberg, sehr zu Dank verpflichtet.

Die gaschromatographischen Analysen wurden im Fraktometer Perkin-Elmer 116 durchgeführt.

Literaturverzeichnis

1) W. Schlenk, J. Holtz, Ber. dtsch. Chem. Ges. 49, 603 (1916); 50, 274 (1917)

2) G. Wittig, M. Heintzeler, M.H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 201 (1947)

3) G. Wittig, M.H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947)

4) G. Wittig, G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944)

5) G. Wittig, M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)

6) E.J. Corey, M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 84, 867 (1962)

7) T.S. Stevens et.al., J. Chem. Soc. (London) 1928, 3193; 1930, 2107, 2119; 1932, 55, 1926; 1934, 279

8) G. Koch in E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, Weinheim / Bergstraße 1962, S. 744 ff.

9) A. Campbell, A. Houston, J. Kenyon, J. Chem. Soc. (London) 1947, 93, J. Brewster, W.M. Kline, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5179 (1952)

10) E.F. Jenny, J. Druey, Angew. Chem. 74, 152 (1962)

11) U. Schöllkopf, W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961)

12) H. Böhme et.al., Chem. Ber. 90, 2003 (1957), 92, 1608, 2976 (1959), 93, 1305 (1960)

13) H. Jäger, G. Hesse, Chem. Ber. 95, 345 (1962)

14) Diplomarbeit A. Haag, Erlangen 1962

15) G. Wittig, W. Herwig, Chem. Ber. 88, 967 (1955)

16) H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim / Bergstraße 1962 S. 63

17) P.D. Bartlett et.al., J. Amer. Chem. Soc. 69, 2971, 2977 (1947), 71, 1415 (1949)
B. Cohen et.al., ibid. 70, 281 (1948), 74, 1875 (1952)

18) V. Franzen, G. Wittig, Angew. Chem. 72, 417 (1960)

19) G. Wittig, M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960)

20) A.J. Speziale, G. Marco, K.W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1260 (1960)

21) W. Kirmse, Angew. Chem. 75, 678 (1963)

22) H.W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962)

23) Diplomarbeit G. Bittner, Erlangen-Nürnberg 1964

24) J.D.S. Goulden, J. Chem. Soc. (London) 1953, 997

25) H.A. Staab, loc.cit. S. 279 f., 286

26) H.A. Staab, ibid. S. 705

27) H. Schildknecht, W. Föttinger, Liebigs Ann. Chem. 659, 20 (1962)
Dissertation W. Föttinger, Erlangen 1960

28) G.M. Wyman, K. Niedenzu, J.W. Dawson, J. Chem. Soc. (London) 1962, 4068

29) M.E.D. Hillman, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4715 (1962) 85, 982, 1626 (1963)

30) W. Reppe, A. Magin, C.A. 1961, 10386i Deutsches Patent Nr. 1076130 (25.2.1960)

31) K. Ziegler, H. Hoberg, Angew. Chem. 73, 576 (1961)

32) J.R. Johnson, H.R. Snyder, M.G. Van Campen, J. Amer. Chem. Soc. 60, 115 (1938)

33) Ch. Grundmann, Chem. Ber. 91, 1385 (1958)

34) R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958)

35) J. Ugi, R. Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960)

36) H.C. Brown, Subba Rao, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5694 (1956)

37) H.J. Schlesinger et.al., J. Amer. Chem. Soc. 75, 213 (1953)

38) H. Meerwein et.al., J. pr. Chem. 154, 111 (1939)

39) H.C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4108 (1959)

L e b e n s l a u f

Helmut W i t t e ,

geboren am 9. Oktober 1933 in Nürnberg
als Sohn des Fabrikanten Max Witte und seiner Ehefrau Henny, geb. Mayr.

Seit dem 30. November 1962 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

Volksschule von 1939 bis 1944 in Nürnberg
1944 - 1946 Höhere Schule im Internat Urspring bei Schelklingen / Württemberg
1946 - 1953 Realgymnasium Nürnberg
Reifezeugnis dieser Schule vom 14. Juli 1953

Studium der Chemie an der Universität Erlangen - Erlangen / Nürnberg seit dem Wintersemester 1953/54

Diplomchemiker-Vorexamen am 29. Januar 1958

Diplomchemiker-Hauptexamen am 24. Februar 1961

Seit dem 1. April 1961 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen - Erlangen / Nürnberg.

Fotodruck

– Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, Telefon 16 36 –